

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN

Fakultät für Elektrotechnik

Entwicklung eines Sensorsystems
zur Detektion von Gasen
mit NahInfraRot-Laserdioden

Erhard Magori

DISTRIBUTION STATEMENT A:
Approved for Public Release -
Distribution Unlimited

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr.-Ing. H.R.Tränkler

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele

2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. H. Meixner

Tag der Prüfung: 19.9.2000

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

Neubiberg, den 10.01.2001

REPORT DOCUMENTATION PAGE

Form Approved OMB No. 0704-0188

Public reporting burden for this collection of information is estimated to average 1 hour per response, including the time for reviewing instructions, searching existing data sources, gathering and maintaining the data needed, and completing and reviewing the collection of information. Send comments regarding this burden estimate or any other aspect of this collection of information, including suggestions for reducing this burden to Washington Headquarters Services, Directorate for Information Operations and Reports, 1215 Jefferson Davis Highway, Suite 1204, Arlington, VA 22202-4302, and to the Office of Management and Budget, Paperwork Reduction Project (0704-0188), Washington, DC 20503.

1. AGENCY USE ONLY (Leave blank)	2. REPORT DATE	3. REPORT TYPE AND DATES COVERED	
	2001	Dissertation	
4. TITLE AND SUBTITLE			5. FUNDING NUMBERS
Entwicklung eines Sensorsystems zur Detektion von Gasen mit NahInfraRot-Laserdioden Development of a Senosr System for the Detection of Gases with Near-Infrared Laser Diodes			
6. AUTHOR(S)			
Erhard Magori			
7. PERFORMING ORGANIZATION NAME(S) AND ADDRESS(ES)			8. PERFORMING ORGANIZATION Report Number REPORT NUMBER
Fakultaet fuer Elektrotechnik, Universitaet der Bundeswehr Muenchen			
9. SPONSORING/MONITORING AGENCY NAME(S) AND ADDRESS(ES)			10. SPONSORING/MONITORING AGENCY REPORT NUMBER
11. SUPPLEMENTARY NOTES			
Text in German. Title and abstract in German and English, 186 pages.			
12a. DISTRIBUTION/AVAILABILITY STATEMENT		12b. DISTRIBUTION CODE	
Distribution A: Public Release.			
ABSTRACT (Maximum 200 words)			
<p>The dissertation examines the possibility of a sensor system based upon spectroscopy with Near-Infrared (NIR) diodes, as opposed to the more traditional sensory analysis, which suffers from a dearth of gas sensors necessary to its implementation. With semiconductor laser diodes recently having been make available for sensory analysis, the author is convinced that this new path is ideal for optical, spectroscopic gas analysis. The principles and applications of and developments in absorption spectroscopy, as this precise technique has come to be known, takes up the first forty percent of the study. The second part tests out measurements, whereas the third and final section has the blueprints for the micro-controlled realization of the sensor system.</p>			
14. SUBJECT TERMS			15. NUMBER OF PAGES
German, UNIBW, Near-infrared diodes, Absorption spectroscopy, Gas analysis, Sensory analysis			
			16. PRICE CODE
17. SECURITY CLASSIFICATION OF REPORT	18. SECURITY CLASSIFICATION OF THIS PAGE	19. SECURITY CLASSIFICATION OF ABSTRACT	20. LIMITATION OF ABSTRACT
UNCLASSIFIED	UNCLASSIFIED	UNCLASSIFIED	UNLIMITED

NSN 7540-01-280-5500

Standard Form 298 (Rev. 2-89)
Prescribed by ANSI Std. Z39-18
298-102

UNIVERSITÄT DER BUNDESWEHR MÜNCHEN

Fakultät für Elektrotechnik

**Entwicklung eines Sensorsystems
zur Detektion von Gasen
mit NahInfraRot-Laserdioden**

Erhard Magori

Vorsitzender des Prüfungsausschusses: Prof. Dr.-Ing. H.R.Tränkler

1. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. I. Eisele

2. Berichterstatter: Prof. Dr. rer. nat. H. Meixner

Tag der Prüfung: 19.9.2000

Mit der Promotion erlangter akademischer Grad:

Doktor-Ingenieur

(Dr.-Ing.)

20021122 161

Neubiberg, den 10.01.2001

AQ F03-02-0396

Reproduced From
Best Available Copy

Copies Furnished to DTIC
Reproduced From
Bound Originals

Inhaltsverzeichnis

Kapitel 1 Einleitung	1
Kapitel 2 Grundlagen	5
I Grundlagen der Absorptionsspektroskopie	5
1.1 Optische Grundlagen der Spektroskopie.....	5
1.2 Qualitative Beschreibung der Lichtabsorption von Gasen.....	6
Verhältnis der Linienstärke bzw. Querempfindlichkeit.....	10
1.3 Lambert-Beer Gesetz.....	12
1.4 Absorption bei breitbandiger Anregung und Linienstärke.....	15
1.5 Linienform und Linienbreite	18
1.6 Lumineszenzspektroskopie und Photoakustik.....	30
II Fabry-Perot Interferenzen	34
III Grundlagen der Laserdioden	48
3.1 Prinzip der Laseremission	48
3.2 Wellenlängen.....	49
3.3 Fabry-Perot-Laser.....	51
3.4 DFB-Laser (Distributed Feed Back Laser)	52
3.5 VCSL-Laser.....	53
IV Techniken der Absorptionsmessung	56
4.1 Direkte Transmissionsmessung.....	57
4.2 Baseline-Verfahren.....	58
4.3 Anpassung der Absorptionskurve	59
4.4 Wavelength Modulation Spectroscopy (WMS)	60
4.5 Frequency Modulation Spectroscopy (FMS)	61
V Anforderungen an Meß- und Spürgeräte gegenüber Analysegeräten	63
Kapitel 3 Experimentelle Realisierung	66
I PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion	66
1.1 Aufbau des Meßplatzes	66

Einleitung

1.2	Messungen mit Temperaturdurchstimmung.....	68
1.3	Messungen mit Stromdurchstimmung.....	89
1.4	Methanmessung mit Stromdurchstimmung.....	100
1.5	Diskussion	105
II	Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems	110
2.2	Aufbau der Elektronik	113
2.3	Softwarekonzeption und Messungen.....	127
2.4	Gewährleistung der Langzeitstabilität.....	143
2.5	Methansensor zweiter Prototyp	151
Kapitel 4	Zusammenfassung der Ergebnisse	168
Literaturverzeichnis		174
Danksagung		186

Kapitel 1 Einleitung

Allgemein

Die Bedeutung der Gassensorik wird gemeinsam mit der Anzahl der kommerziell zur Verfügung stehenden Sensoren und Meßprinzipien in den letzten Jahrzehnten ständig größer. An einen idealen Sensor werden neben den drei S der Sensorik, Sensitivität, Selektivität und Stabilität, weitere Anforderungen, wie On-Line Messung und niedrige Herstellungs und Betriebskosten gestellt.

Gleichwohl stehen für die meisten Gebiete keine Gassensoren zur Verfügung, welche die drei S ausreichend erfüllen. In vielen Fällen müssen Kompromisse eingegangen werden, um nicht auf Sensoren verzichten zu müssen. Hochgenaue Analysesysteme, wie z.B. das FTIR-Spektrometer, erfüllen fast ideal diese drei S. Sie sind zudem vielseitig für die Messung verschiedener Gassorten geeignet. Als Sensor für einzelne Gassorten sind sie jedoch in vielen Fällen in Anschaffung und Betrieb zu teuer, zu groß, oder zu langsam.

Als Alternative wird in der vorliegenden Arbeit die Möglichkeit eines Sensorsystems auf Basis der Spektroskopie mit NIR Laserdioden untersucht. Dieses Verfahren scheint geeignet, die Genauigkeit der Analysesysteme mit den Anforderungen der Sensorik zu verbinden.

Verfahren

Mit den Halbleiterlaserdioden steht eine Lichtquelle zur Verfügung, die für optische spektroskopische Gasanalyse nahezu ideal ist. Das Detektionsverfahren basiert auf der direkten Absorptionsmessung in den Oberwellenbanden der Molekülschwingungen. Die Messung erfolgt mit der Durchstimmung der Laserwellenlänge über die Temperatur. Die verwendeten Laserdioden ermöglichen aufgrund ihrer außerordentlich schmalbandigen Emission die spektral aufgelöste Messung einzelner Absorptionslinien. Die gemessene Absorption ist ein direktes Maß für die Gaskonzentration. Darauf basierende optische Meßverfahren können an verschiedenste

Meßaufgaben angepaßt werden und sind daher in der Umweltforschung und Gasanalytik weit verbreitet¹. Die Messung erfolgt entweder in speziellen Meßzellen oder im Freistahl, wodurch dynamische Vorgänge mit hoher Zeitauflösung ($\sim 10^{-6}$ s) analysiert werden können, wie z.B. Stoßwellenexperimente [THO 95]. Eingesetzt werden hierfür meist hochempfindliche und aufwendige Nachweisverfahren, wie Lock-In Technik und Hochfrequenzmodulation.

Laserdiodespektroskopie im mittleren und nahen Infrarot

Es stehen Laserdioden für einen Spektralbereich vom sichtbaren bis zum infraroten Spektralbereich zur Verfügung. Die stärksten meßbaren Wechselwirkungen zwischen Gas und Licht finden im mittleren Infrarot statt. Die hierfür geeigneten Laserdioden und Detektoren benötigen kryostatische Kühlung.

Im nahen Infrarot (NIR) sind die Meßeffekte schwächer, aber ausreichend für viele Anwendungen². Da die Anzahl starker Absorptionslinien im NIR geringer ist, ist die Querempfindlichkeit geringer. Tabelle 1-1 zeigt einige Beispiel von Gasen, die im NIR meßbar sind. Vorteilhafterweise weisen die im nahen Infrarot emittierenden Laserdioden den höchsten Entwicklungsstand auf, da sie für die optische Nachrichtenübertragung entwickelt wurden. Sie arbeiten bei Raumtemperatur und haben sehr hohe Lebensdauer von über 10 Jahren im Dauerbetrieb. Ein kryostatische Kühlung ist nicht notwendig. Zur Einstellung der Wellenlänge des Laserlichtes ist eine Thermostatisierung des Laserdiodengehäuses, z.B. mit einem Peltierelement, üblich. Daher bietet sich somit derzeit nur im NIR die Möglichkeit, ein einfaches und preiswertes Sensorsystem aufzubauen, welches die Leistungsmerkmale von Analysesystemen erreicht und dennoch wartungs- und kalibrationsfrei arbeitet.

¹ [DEM 98], [SOU 99], [KOH 95], [GRA 91], [TAC 95], [WEL 97], [EBC 93], [EBC 96], [EBC 98], [GOR 97], [CAS 82], [VEN 90], [ALL 95], [COO 93], [RIR 94], [KEL 97], [WER 98], [REH 98], [KAS 98].

² [WEL 95], [PIC 96], [GIA 97], [SIL 95], [UEH 97], [COO 92], [CUL 98], [STE 98], [MAR 94], [ARR 93], [CAS 88], [GIA 97].

Molekül	Wellenlänge λ [μm]	Halbwertsbreite γ [nm]	Empfindlichkeit C [ppm·m] für Absorption 10^{-4} :
HF	1.330	0.0058	0.3
HBr	1.341	0.014	480
H ₂ O	1.393	0.018	0.7
HI	1.541	0.014	24
NH ₃	1.544	0.014	20
CO	1.567	0.016	360
CO ₂	1.573	0.015	470
H ₂ S	1.578	0.044	170
CH ₄	1.651	0.014	7
HCl	1.747	0.028	1
NO	1.804	0.019	360

Tabelle 1-1: Spektroskopische Daten einiger Moleküle unter Normalbedingungen im nahen Infrarot nach [COO 95]. Die rechte Spalte gibt die Nachweisempfindlichkeit in ppm-Meter an, d.h. bei einer Absorptionsstrecke von 1 m liegt die Nachweisgrenze für Methan (CH₄) bei 7 ppm. Zugrundegelegt wird, daß eine Absorption von 10^{-4} meßbar ist, was für Absorptionsmessungen mit Laserdioden ein realistischer Wert ist.

Methandetektion

Als Pilotanwendung wurde ein Lecksuchgerät für Methangas favorisiert. Für Methan, den Hauptbestandteil im Erdgas, besteht ein Bedarf an verbesserten Sensoren. Bislang wurden hauptsächlich Sensoren auf Basis halbleitender Metallocide [MAS 95] eingesetzt. Diese weisen jedoch einige wesentliche Nachteile wie begrenzte Lebensdauer, Querempfindlichkeit und Signaldrift auf. Der für die Lecksuche gewünschte große Meßbereich bis 100% kann nur durch kombinierten Einsatz mit zusätzlichen Sensorprinzipien³ erreicht werden, so daß ein erheblicher technischer Aufwand nötig ist.

³ Pellistor und Wärmeleitfähigkeitssensor

Aufgabenstellung

Die Aufgabenstellung in der vorliegenden Arbeit war es, ein laseroptisches Sensorsystem mit NIR-Laserdioden aufzubauen.

Im einzelnen wurden dazu folgende Schritte unternommen:

- Aufbau eines PC-gesteuerten Meßsystems
- Untersuchung der Grundlagen für ein laseroptisches Sensorsystem anhand verschiedener Gassorten
- Aufbau eines ersten batteriebetriebenen tragbaren mikrocontrollergesteuerten Methan-Detektors
- Untersuchung der Tauglichkeit als Sensor
- Aufbau eines zweiten verbesserten Prototypes für den praktischen Einsatz als Methan Lecksuchgerät
- Beurteilung der Eigenschaften anhand von Tests, die von British Gas durchgeführt wurden

Kapitel 2 Grundlagen

I Grundlagen der Absorptionsspektroskopie

1.1 Optische Grundlagen der Spektroskopie

Die Spektroskopie befaßt sich mit der Wechselwirkung zwischen Materie und elektromagnetischer Strahlung in Abhängigkeit von der Frequenz der Strahlung. Sie teilt sich in vielfältige Teilbereiche ein, mit denen die jeweiligen Wechselwirkungsmechanismen zwischen Materie und Licht untersucht werden.

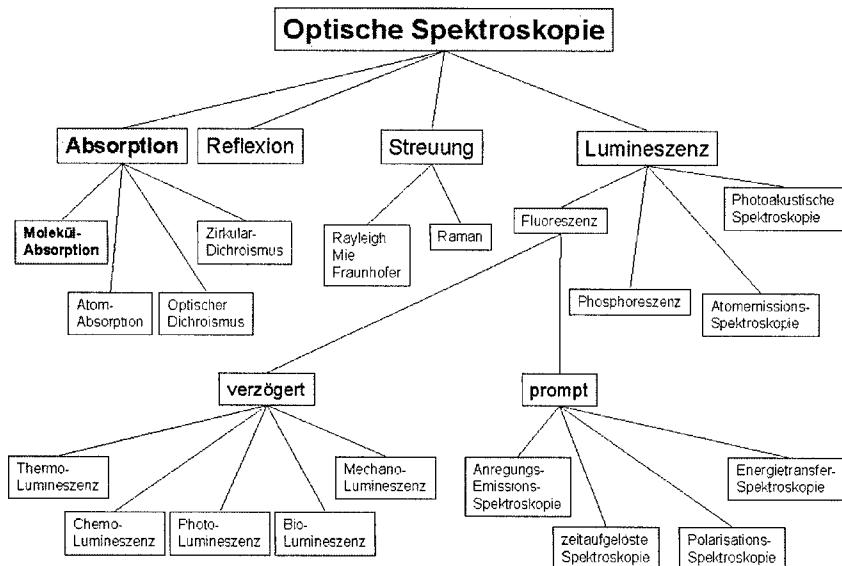


Abb. 2-1: Übersicht der optischen Spektroskopie nach [SCH 94]. In der vorliegenden Arbeit wird nur der dunkel unterlegte Teilbereich angewendet, die Absorption der Moleküle.

Mit den gewonnenen Spektren lassen sich die energetischen Zusammenhänge in der Materie, wie Bindungskräfte und Besetzung von Energieniveaus bestimmen. Die Spektroskopie hat daher am meisten zur Aufklärung atomarer und molekularer Strukturen beigetragen. Umgekehrt kann durch die Analyse der Spektren auch die Zusammensetzung von Materie analysiert werden, indem man sie mit bereits bekannten Spektren vergleicht.

Ein bekanntes Beispiel sind die Fraunhoferschen Linien im Spektrum des Sonnenlichtes [GER 99]. Nach ihrer Entdeckung fand man, daß die Atome eines Elementes bestimmte, charakteristische Frequenzen (Linien) aus dem Licht absorbieren. Aus dieser Erkenntnis heraus stellte man dann die Zusammensetzung der Gashülle um die Sonne fest.

Für die quantitative Gasdetektion eignet sich die Absorptionsmessung, bei der man die Absorption von Licht bei Transmission durch eine Probe in Abhängigkeit von der Wellenlänge untersucht. Sie bildet den Ausgangspunkt für die vorliegende Arbeit. Im folgenden Kapitel werden daher zunächst die Grundlagen der Absorptionsspektroskopie und dann speziell die Absorptionseigenschaften der Gase diskutiert. Als Alternative zur Absorptionsspektroskopie wird ergänzend auf die photoakustische Messung von Gasen eingegangen.

1.2 Qualitative Beschreibung der Lichtabsorption von Gasen

Es gibt zwei Extreme von Absorptionserscheinungen. Die erste ist die kontinuierliche Absorption, wie sie beispielsweise durch eine mit Ruß geschwärzte Platte erfolgt. Die Absorption ist hierbei unabhängig von der Lichtwellenlänge. Das andere Extrem sind sogenannte Linienspektren. Hier werden nur bestimmte Lichtwellenlängen abgeschwächt, alle anderen Wellenlängen treten ungehindert durch eine solche Probe hindurch. Ein Beispiel sind die bereits erwähnten Fraunhoferschen Linien. Zwischen diesen beiden Extremen sind die meisten Spektren Mischformen und weisen Bereiche mit diskreten Linien (Linienspektren) und mit kontinuierlicher Absorption (Bandenspektren) auf. In solchen Bereichen mit kontinuierlicher Absorption liegen die Absorptionslinien so dicht, daß sie nicht mehr einzeln messbar werden. Linienspektren

treten allgemein bei Gasen auf. Die in dieser Arbeit verwendeten (NIR-)Laserdioden senden Licht aus, das nahezu monochromatisch ist. Darüberhinaus kann die Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes variiert werden. Sie eignen sie sich zur Vermessung von Spektrallinien. Leider ist der Variationsbereich der Lichtwellenlänge eingeschränkt, weshalb kontinuierlich Bereiche nicht untersucht werden können. Daher sollen kurz das Zustandekommen und die Eigenschaften von Spektrallinien erläutert werden.

Spektrale Eigenschaften der Gase

Gase bestehen im einfachsten Fall aus einzelnen Atomen eines Elementes, die dann im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich ihre Spektrallinien besitzen. Häufiger jedoch bilden sich Moleküle mit zusätzlichen Linien im gesamten infraroten Bereich (Abb. 2-2).

Die Spektren der Atome lassen sich mit den Quantenzuständen der Elektronen in der Atomhülle erklären. Die gebundenen Elektronen können nur diskrete Energiezustände einnehmen. Diese Energie kann durch inelastische Stöße mit anderen Teilchen, oder auch von Photonen übertragen werden. Die Photonenergie entspricht dabei der Energiedifferenz zwischen Ausgangs- und Endzustand. Sie liegt bei Elektronensprüngen im Bereich mehrerer eV also im sichtbaren und nahen ultravioletten Licht.

Bei den Molekülen kommen zu den Quantenzuständen der Elektronen noch weitere Möglichkeiten hinzu, die Gesamtenergie des Moleküls zu ändern. Daher findet man neben den Spektren im sichtbaren und nahen Ultravioletten noch weitere Linien im gesamten Infrarot. Dies gilt jedoch nur für Moleküle mit einem elektrischen Dipolmoment, welches für Wechselwirkung mit Photonen Voraussetzung ist. Daher werden für die aus gleichen Atomen zusammengesetzten Moleküle wie H₂ oder N₂ keine Molekülspektren beobachtet, im Gegensatz zu allen aus verschiedenartigen Atomen zusammengesetzten Molekülen. Eine interessante Ausnahme bildet hierbei der molekulare Sauerstoff, der im nahen Infrarot Spektrallinien aufweist [WEL 96].

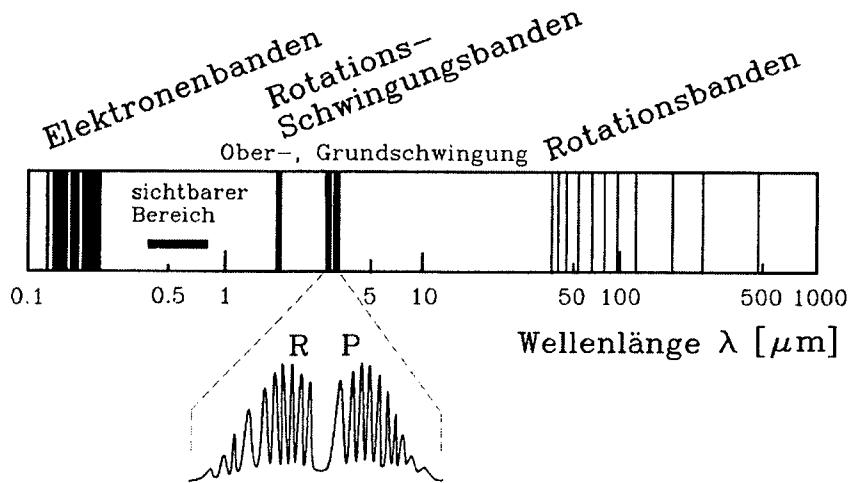


Abb. 2-2: Molekülspktrum von HCl nach [SCH 94]. Die größten Wellenlängen

besitzen die Rotationsübergänge, bei denen unter Absorption eines Lichtquants die Rotationsenergie des Moleküls erhöht wird. Es folgen die für die vorliegende Arbeit wichtigen Schwingungsübergänge. In der Vergrößerung wird sichtbar, daß sie von Rotationsübergängen überlagert werden. Sie heißen daher auch Rotationsschwingungsübergänge. Bei den kleinsten Wellenlängen schließlich finden wir die Elektronenübergänge der beteiligten Atome. Eine Vergrößerung würde zeigen, daß sie ihrerseits sowohl durch Schwingungs- als auch Rotationsübergänge zu Banden aufgespalten sind.

Die Atomkerne können im Molekül gegeneinander schwingen, auch hier gibt es diskrete Schwingungsenergien und Übergänge auf andere Energiestufen. Sie heißen Schwingungsquantensprünge. Die Energie eines solchen Schwingungsquantensprunges kann auch hier durch Photonen bereitgestellt oder absorbiert werden, ihre Größenordnung für die Grundschwingung ist je nach Molekül 0,1 - 0,5 eV. Daher liegen die Wellenlängen der Photonen im mittleren infraroten Bereich ($\lambda = 2 \mu\text{m}$ bis $12 \mu\text{m}$). Zusätzlich kann das gesamte Molekül rotieren. Dabei muß der Drehimpuls einem ganzzahligen Vielfachen der Drehimpulsquantenzahl $h/2\pi$ entsprechen. Die Photonenergien für Rotationsänderungen liegen mit ca. 10^{-2} eV im fernen Infrarot.

Betrachtet man nur die Spektren des nahen bis fernen Infrarot, so enthalten diese keine Spektrallinien, die auf Elektronensprünge zurückgehen, da dafür die Photonenenergie zu klein ist. Es sind lediglich Schwingungs und Rotations-Übergänge enthalten. Bei Betrachtung der Schwingungsübergänge fällt jedoch auf, daß anstelle von einzelnen Linien stets ein ganzes Bündel von Linien mit geringem Abstand auftritt. Diese Beobachtung läßt sich dadurch erklären, daß bei Absorption oder Emission eines Photons gleichzeitig zum Schwingungsquantensprung eine Rotationsänderung erfolgt. Je nach Vorzeichen der Rotationsänderung wird die Energie des beteiligten Photons größer oder kleiner.

Grund und Oberschwingungen der Vibrationsübergänge

Die Grundschwingung ist der Übergang vom Schwingungsgrundzustand in den ersten angeregten Zustand des Moleküls. Dabei erhöht sich die Schwingungsquantenzahl um eins. Die 1.Oberschwingung ist der Übergang in den zweiten angeregten Zustand, usw.. Die Photonenenergie der 1.Oberschwingung ist doppelt, die der 2. Oberschwingung ist 3mal so hoch, wie die der Grundschwingung usw. Die Wellenlängen der Oberschwingung sind dementsprechend ganzzahlige Brüche der Grundwellenlänge ($1/2$, $1/3$, $1/4$, $1/5$, $1/6$ usw.). Ein Molekül mit der Grundschwingung bei $9\text{ }\mu\text{m}$ hat im NIR bei $1,5\text{ }\mu\text{m}$ bereits seine 5. Oberschwingung.

Die Linienstärken in den Oberschwingungen werden mit zunehmender Ordnung rasch schwächer. Die Abschwächung hängt im Detail vom Potential der Bindung des jeweiligen Moleküls und den dadurch bestimmten Übergangswahrscheinlichkeiten zwischen den einzelnen Niveaus ab. Allgemein läßt sich aussagen, daß der Abschwächungsfaktor pro Oberschwingung im Bereich zwischen 1 und 100 liegt. Ein geeigneter Mittelwert ist Faktor 10.

Daraus ergeben sich wichtige Konsequenzen. Der erste unten beschriebene Aspekt der Gasdetektion im NIR verringert die Empfindlichkeit der Gasmessung, dafür erhöht der zweite die Selektivität, bedeutet aber auch eine Einschränkung des Detektionsprinzips auf Moleküle mit hoher Bindungsenergie:

Kapitel 2

Grundlagen

1. Die Absorptionsstärken im nahen Infrarot sind wesentlich schwächer als im mittleren Infrarot. Für die Gasdetektion werden je nach verwendeter Oberschwingung wesentlich längere Absorptionswege notwendig. Im sichtbaren Bereich gibt es bereits kaum noch Molekülausorption.
2. Im nahen Infrarot ist die Anzahl der stark absorbierenden Gase wesentlich kleiner, als im mittleren Infrarot. Der Bereich für Rotationsschwingungs-Banden liegt zwischen 3 μm und 10 μm , je nach Energie der Schwingungsübergänge. Bei stark gebundenen Molekülen ist diese Energie groß und die Grundschwingung liegt bei 3 μm (Beispiel HCl, Abb. 2-2), bei schwächer gebundenen Molekülen liegt sie entsprechend höher. Zur Veranschaulichung werden drei Gase A, B, C mit unterschiedlicher Wellenlänge λ_0 in der Grundschwingung verglichen ($\lambda_{0A}=3\mu\text{m}$, $\lambda_{0B}=6\mu\text{m}$ und $\lambda_{0C}=9\mu\text{m}$). Zur besseren Vergleichbarkeit wird angenommen, daß alle drei Gase in ihrer Grundschwingung die gleiche Linienstärke (1) haben. Tabelle 2-1 zeigt die Intensitäten der Oberschwingungen im Vergleich. Für Gas A sieht man, daß die Messung bei 1,5 μm statt bei 3 μm eine erhebliche Verringerung der Querempfindlichkeit zu den anderen Gasen B und C bringt.

Wellenlänge λ [μm]									
λ	9	6	4,5	3	2,25	2	1,8	1,5	
Linienstärke (Oberwelle)									
A	-	-	-	1 (0)	-	-	-	0,1 (1)	
B	-	1 (0)	-	0,1 (1)	-	0,01 (2)	-	0,001 (3)	
C	1 (0)	-	0,1 (1)	0,01 (2)	0,001 (3)	-	10^{-4} (4)	10^{-5} (5)	
Verhältnis der Linienstärke bzw. Querempfindlichkeit									
B/A	-	-	-	0,1	-	-	-	0,01	
C/A	-	-	-	0,01	-	-	-	10^{-4}	

Tabelle 2-1: Vergleich der Linienstärke der Oberwellen im NIR bei unterschiedlicher Grundwellenlänge des Überganges.

Die Verringerung der Querempfindlichkeit durch Gasmessung im NIR kann wichtiger sein, als der damit einhergehende Verlust an Empfindlichkeit. Dafür sind aber auch weniger Gassorten zur Messung im NIR geeignet.

Struktur der Schwingungsbanden

Die Feinstruktur der Schwingungsbanden für die Grundschwingung bei ca. 3 μm ist in (Abb. 2-2) vergrößert dargestellt, sie tritt aber genauso auch bei den Oberschwingungen auf. Sie röhrt von der Kombination des Schwingungsüberganges mit verschiedenen Rotationsübergängen her. Im mit R gekennzeichneten Bereich erhöht sich die Rotationsenergie bei Lichtabsorption, im P-Zweig erniedrigt sich die rotatorische Energie. In der Mitte zwischen R und P findet sich bei vielen Molekülen auch noch ein sogenannter Q-Zweig. Als Beispiel dient Abb. 2-3.

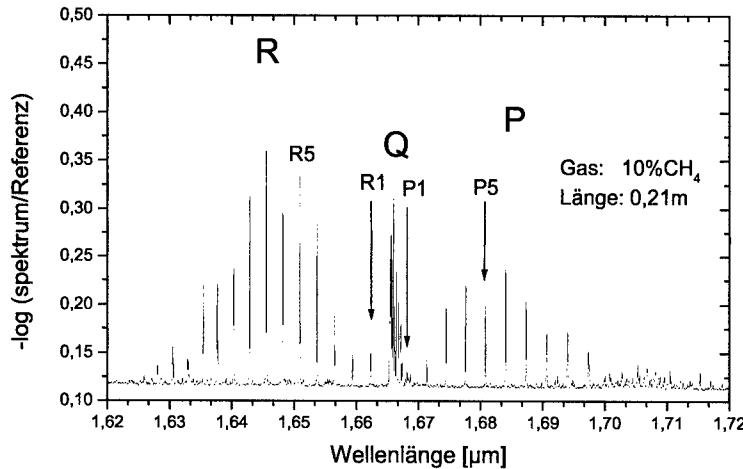


Abb. 2-3: Spektrum der 1.Oberschwingung der Rotations-Schwingungsbande von Methan (eigene Messung mit einem FTIR). Zwischen den Linien der R- und P-Bande zeigt sich ein weiterer Zweig, die Q-Bande. Sie besteht auch aus einzelnen Linien, die aber wesentlich dichter zusammenliegen. Die Nomenklatur für die Linien ist angedeutet, man zählt von der Mitte aus. Die erste Linie der R-Bande heißt R1 usw. Die Q-Bande kann bei anderen Gasen auch in den Bereich der P-Bande hinein reichen.

Aufgrund quantenmechanischer Auswahlregeln, muß sich die Rotationsquantenzahl bei Schwingungsübergängen um genau 1 ändern, da der Drehimpuls des Photons aufgenommen werden muß. Die Theorie [SCH 94] beruht auf der Annahme, daß Vibrationsszustand und Rotationszustand sich nicht gegeneinander beeinflussen und somit Rotations und Schwingungsenergie einfach addiert werden dürfen. Erst durch die Einführung gemischter Terme läßt sich der Q-Zweig erklären. In Abb. 2-4 ist schematisch die Kombination der Vibrations- und Rotationsübergänge zum P, Q und R-Zweig erläutert.

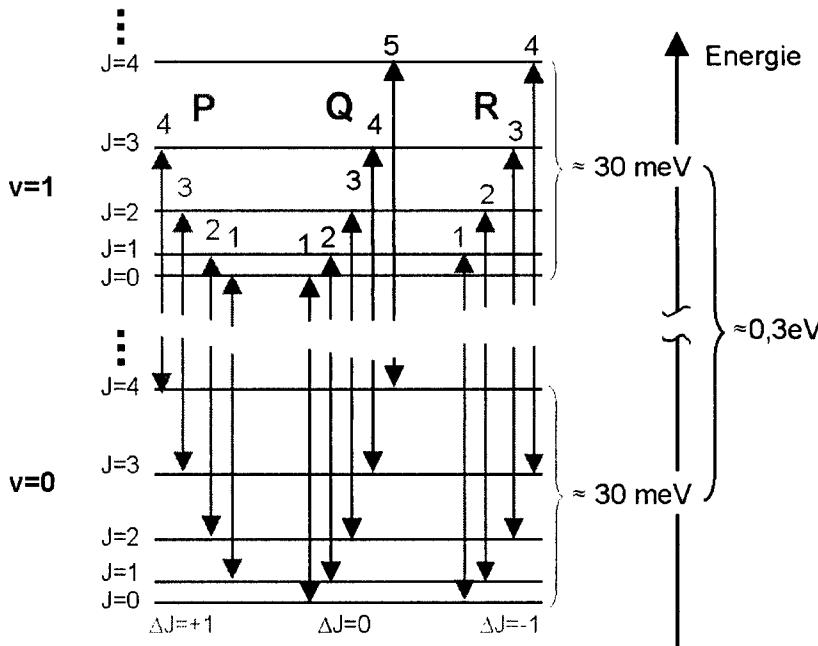


Abb. 2-4: Diagramm der möglichen photonischen Übergänge der Vibrationsgrundschwingung bei Molekülen. Gleichzeitig mit dem Vibrationsübergang zwischen $v=0$ und $v=1$ kann sich die Rotationsquantenzahl J um $-1, 0, +1$ ändern.

1.3 Lambert-Beer Gesetz

Die Transmission eines Lichtstrahles durch ein absorbierendes Medium wird unter

bestimmten Voraussetzungen⁴ durch das Bouguer-Lambert-Beersche Gesetz (kurz: Lambert-Beer Gesetz) beschrieben. Es beschreibt den Intensitätsverlust dI , den ein Lichtstrahl nach dem Durchlaufen einer infinitesimal dünnen Schicht der Dicke dx erleidet.

$$(Glg. 2-1) \quad dI(\lambda) = -\alpha(\lambda) \cdot c \cdot dx$$

mit: $\alpha(\lambda)$: Absorptions- oder Extinktionskoeffizient [m^2]

λ : Wellenlänge

dx : Schichtdicke der Probe [m]

c : Konzentration des absorbierenden Stoffes [Teilchenzahl/ m^3]

Durch Integration von (Glg. 2-1) erhält man die Intensität des Lichtstrahles nach Durchlaufen einer Schicht mit der Dicke x in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

$$(Glg. 2-2) \quad I(\lambda) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot x \cdot c}$$

mit: I_0 : Intensität des einfallenden Lichtes

I : Intensität des Lichtstrahles nach der Probe der Dicke x

Für geringe Absorption, die in der NIR-Spektroskopie oft vorkommt, gilt als Näherung:

$$(Glg. 2-3) \quad I(\lambda) = I_0 \cdot [1 - (\alpha(\lambda) \cdot x \cdot c)] \quad \text{für } \alpha(\lambda) \cdot x \cdot c \ll 1$$

In der Absorptionsspektrometrie werden zunächst I , I_0 und x bei einer bekannten Konzentration bestimmt und $\alpha(\lambda)$ berechnet:

⁴ Einige Voraussetzungen für die Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes nach [SCH 94]:

- Keine streuenden Teilchen in der Probe
- Monochromatisches, paralleles Licht
- Homogene Probe

Kapitel 2

Grundlagen

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{c \cdot x} \cdot \ln \frac{I(\lambda)}{I_0} \quad (Gl. 2-4)$$

Durch Messung von I können dann unbekannte Stoffkonzentrationen gemessen werden.

$$c = -\frac{1}{\alpha(\lambda) \cdot x} \cdot \ln \frac{I(\lambda)}{I_0} \quad (Gl. 2-5)$$

In der Literatur zur Gasabsorptionsspektroskopie mit Laserdioden wird die Konzentration selten in Anzahl N pro Volumen V angegeben. Gebräuchlich ist eine Angabe der Konzentration c_{vol} nach Volumenanteilen, z.B. $c_{vol} = 100\text{ppm}$. In den meisten Fällen wird darauf nicht ausdrücklich verwiesen und c_{vol} als Konzentration c bezeichnet. Die volumenbezogene Konzentration ist eine dimensionslose Größe zwischen 0 und 1. Sie kann durch das Verhältnis von Partialdruck p_{part} des Zielgases

und Gesamtdruck p_{total} ausgedrückt werden: $c_{vol} = \frac{p_{part}}{p_{total}}$

Die Konzentration $c = \frac{N}{V}$ kann nach Umformen der allg. Gasgleichung

$p_{part} \cdot V = N \cdot k \cdot T$ auch dargestellt werden als: $c = \frac{N}{V} = \frac{p_{part}}{k \cdot T}$. (Gl. 2-2) wird

damit zu: $I(\lambda) = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot x \cdot \frac{p_{part}}{k \cdot T}} = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot \frac{p_{total}}{k \cdot T} \cdot c_{vol} \cdot x}$ und mit

$\alpha(\lambda) \cdot \frac{p_{total}}{k \cdot T} =: \alpha_{vol}(\lambda)$ erhält man⁵:

$$I(\lambda) = I_0 \cdot e^{-\alpha_{vol}(\lambda) \cdot c_{vol} \cdot x} \quad (Gl. 2-6)$$

⁵ $\alpha_{vol}(\lambda)$ hängt auch von T und p ab. Im folgenden wird gezeigt, daß auch $\alpha(\lambda)$ von p und T abhängig ist. Deshalb ergibt sich durch Verwendung von α_{vol} kein zusätzlicher Nachteil.

Für Konzentrationsmessung genügt es im Prinzip, bei einer Wellenlänge λ die Intensität I zu messen. Im allgemeinen wird jedoch λ variiert, und $I(\lambda)$ gemessen. Durch Messung bei zwei verschiedenen λ kann zum Beispiel I_0 aus (Glg. 2-5) eliminiert werden und die Messung wird von I_0 unabhängig. Oder es wird der Verlauf $\alpha(\lambda)$ untersucht. Die Funktion $\alpha(\lambda)$ war bereits in Abb. 2-3 für das Gas Methan für einen gewissen Wertebereich von λ dargestellt. Mit dem Laserdiodespektrometer kann davon zwar nur ein kleiner Teil, nämlich der spektrale Bereich einzelner Linien untersucht werden⁶. Dafür werden die Linien mit hoher Wellenlängenauflösung gemessen und die Analyse der Daten liefert weitere Informationen, da $\alpha(\lambda)$ neben der Gaskonzentration z.B. von Gasdruck und Temperatur abhängig ist.

1.4 Absorption bei breitbandiger Anregung und Linienstärke

Im folgenden wird eine Definition für die Linienstärke gegeben, da diese in der Spektroskopie häufig als Parameter zur Beschreibung von Absorptionslinien verwendet wird. Dabei wird von einer Lichtquelle ausgegangen, deren spektrale Strahlungsdichte $\rho(v)$ im Bereich der Absorptionslinie unabhängig von der Lichtfrequenz ist. Diese Bedingung wird von den meisten Lichtquellen im sehr kleinen Frequenzintervall um eine Absorptionslinie mit guter Näherung erfüllt.

Die Wechselwirkung von Licht mit einem Molekül mit zwei Energiezuständen E_1 und E_2 wird betrachtet. Es gibt dann drei mögliche Prozesse:

1. Induzierte Absorption: Das Molekül absorbiert ein Photon und wird vom niedrigeren Energiezustand E_1 in den höheren Zustand E_2 angeregt.
2. Induzierte Emission: Das Molekül ist im angeregten Zustand E_2 und geht unter Aussendung eines Photons in den Zustand E_1 über. Das ausgesandte Photon ist in Phase mit einem weiteren Photon der gleichen Wellenlänge.
3. Spontane Emission: Das Molekül ist im angeregten Zustand E_2 und geht unter Aussendung eines Photons spontan in den Zustand E_1 über.

⁶ Zugänglich ist beispielsweise der spektrale Bereich von bis zu 3 Linien bei Methan, aber man beschränkt die Messung aus praktischen Gründen auf eine einzelne Linie.

Kapitel 2

Grundlagen

In der Absorptionsspektroskopie ist nur der Prozeß 1, die induzierte Absorption von Bedeutung, da sich der weitaus größte Teil der Moleküle im niedrigeren Zustand E_1 befindet⁷.

Für ein Molekül, welches sich im Zustand E_1 befindet gilt unter Anwesenheit eines Strahlungsfeldes mit der spektralen Leistungsdichte $\rho(\lambda)$:

$$(Glg. 2-7) \quad \frac{d}{dt} P_{abs} = B_{12} \cdot \rho(\lambda)$$

mit: P_{abs} : Absorptionswahrscheinlichkeit

B_{12} : Einstein-Koeffizient der induzierten Absorption

Die Wahrscheinlichkeit für ein Molekül im Zustand E_1 durch Absorption eines Photons in den Zustand E_2 zu gelangen ist nach (Glg. 2-7) proportional zur spektralen Intensität des Lichtes $\rho(\lambda)$. Die Proportionalitätskonstante ist die sogenannte Einsteinsche Übergangswahrscheinlichkeit B_{12} . Sie hängt allein von den Bindungsverhältnissen im Molekül ab, solange diese nicht durch starke äußere Kräfte beeinflußt werden. In einem Gas welches nur aus Molekülen eines bestimmten Typs besteht, sind jedoch im Regelfall nicht alle im Zustand E_1 . Die Anzahl der absorbierten Photonen hängt deshalb auch davon ab, welches statistische Gewicht g_1 der Zustand E_1 hat. Der Einsteinsche Übergangskoeffizient B_{12} multipliziert mit g_1 ist proportional zur Linienstärke S_{12} des Überganges [DEM 98]:

$$(Glg. 2-8) \quad S_{12} \propto g_1 \cdot B_{12}$$

⁷ Bei hoher Photonendichte und starker Absorption gilt das nicht. Dann verliert auch das Lambert-Beer Gesetz, welches hier vorausgesetzt wird, seine Gültigkeit. Für typische Parameter sind bei NIR-Absorptionsmessungen 10^5 mal mehr Moleküle im Zustand E_1 , als im Zustand E_2 (eigene Berechnung: Dauer zwischen zwei Absorptionsvorgängen/Lebensdauer des Zustandes= 10^{-5}).

Für die Linienstärke gilt laut [GRI 92]:

$$S_{12} = \int_{\lambda} \alpha(\lambda) \cdot d\lambda \quad (Glg. 2-9)$$

S_{12} kann durch Integration von (Glg. 2-4) berechnet werden, $S_{12} = -\frac{1}{c \cdot x} \cdot \int_{\lambda} \ln \frac{I(\lambda)}{I_0} d\lambda$

und daraus:

$$c = -\frac{1}{S_{12} \cdot x} \cdot \int_{\lambda} \ln \frac{I(\lambda)}{I_0} d\lambda \quad (Glg. 2-10)$$

Eine Messung der Absorption liefert nach Integration direkt die Gaskonzentration !

Anschaulich ist die Konzentration c proportional zur Fläche unter der normierten Absorptionskurve.

Einfluß der Temperatur auf die Linienstärke und das Verhältnis der Linienstärken zueinander

Laut (Glg. 2-8) hängt S_{12} nur vom statistischen Gewicht g_1 ab. Im thermodynamischen Gleichgewicht hängt g_1 von der Temperatur ab, die Besetzung der Zustände unterliegt einer Maxwellverteilung. Deshalb ist die Linienintensität auch von der Temperatur abhängig. Die thermische Energie der Moleküle liegt bei Raumtemperatur im Bereich der Photonenergie für Rotationsübergänge. Daher sind die Moleküle im Schwingungsgrundzustand, aber die Rotation weist bereits hauptsächlich angeregte Zustände auf. Dies kann auch aus Abb. 2-3 sofort daran gesehen werden, daß die Intensität der Linie R1 weit geringer ist, als die der Linie R5. Eine Berechnung der Absorptionsspektren für verschiedene Temperaturen zeigt Abb. 2-5.

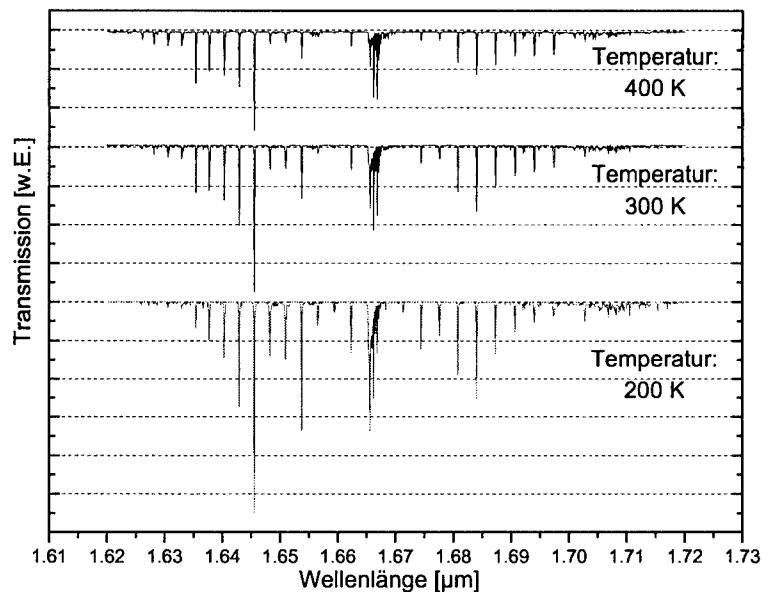


Abb. 2-5: Transmissionslinien von Methan bei verschiedenen Temperaturen. Die Linien sind jeweils für gleichen Druck und Konzentration berechnet. Zu höheren Temperaturen nimmt daher die Teilchendichte und damit die Absorption ab. Da mit höheren Temperaturen die oberen Rotationsniveaus stärker besetzt werden, verändert sich das Intensitätsverhältnis der Linien zueinander.

1.5 Linienform und Linienbreite

Wie bereits erläutert werden beim Übergang zwischen den Quantenzuständen Photonen mit bestimmter Energie benötigt oder frei. Man beobachtet im Absorptionspektrum jedoch, daß die Linien eine gewisse Breite besitzen.

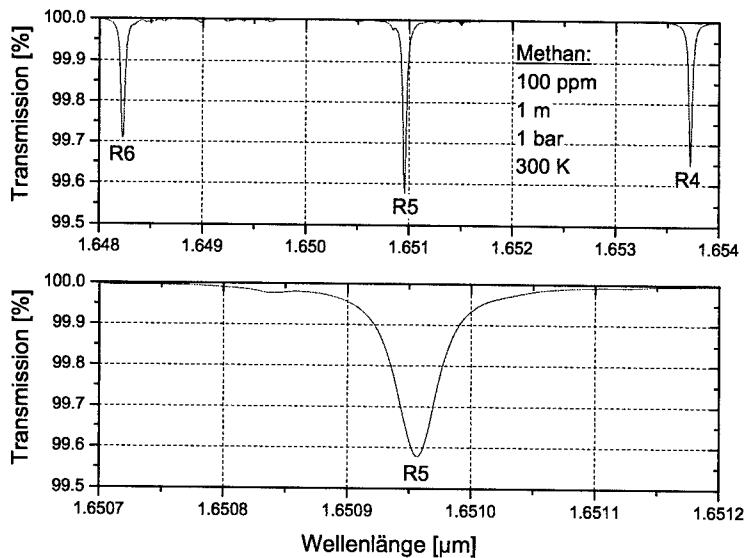


Abb. 2-6: Die Betrachtung des Spektrums von Methangas bei $\lambda=1,65\mu\text{m}$ zeigt erst bei höherer Wellenlängenauflösung die Linienform (Berechnetes Spektrum [MOL 93], siehe auch Abb. 2-5, Abb. 2-3). Die Halbwertsbreite (FWHM) beträgt: $\Delta\lambda = 2,4 \cdot 10^{-11} \text{ m}$ (absolut) bzw. $\Delta\lambda/\lambda = 1,45 \cdot 10^{-5}$ (relativ zur Wellenlänge).

Die Ursache ist, daß es wegen der Heisenbergschen Unschärferelation keine absolut scharfen Übergangsenergien gibt. Daher hat die Linie im Spektrum immer eine gewisse Linienbreite.

Natürliche Linienbreite

Aufgrund der Heisenbergschen Unschärferelation sind die Photonenergien $E=h c/\lambda$ prinzipiell nicht völlig scharf definiert. Da die Elektronen nur eine begrenzte Zeit τ in den angeregten Zuständen verbleiben, beträgt ihre Energieunschärfe $\Delta E=h/\tau$. Für die Wellenlängenunschärfe ergibt sich daraus:

Kapitel 2

Grundlagen

(Glg. 2-11) relative Unschärfe der Übergangsenergie:

$$\frac{\Delta E}{E} = \frac{1}{f\tau} = \frac{\lambda}{c \cdot \tau}$$

mit

f= Frequenz des Überganges

λ = Wellenlänge

c= Lichtgeschwindigkeit

Für die Umrechnung der Unschärfe von Wellenlänge λ , Frequenz f, Energie E gilt, daß die relativen Werte gleich sind:

(Glg. 2-12) Gleichheit der relativen Unschärfe:

$$\frac{\Delta \lambda}{\lambda} = \frac{\Delta f}{f} = \frac{\Delta E}{E}$$

und liefert:

(Glg. 2-13) Wellenlängenunschärfe der Linienbreite:

$$\Delta \lambda = \frac{\lambda^2}{c \cdot \tau}$$

Dieser Effekt führt zur natürlichen Linienverbreiterung. Sie hat ein lorentzförmiges Linienprofil zur Folge. Dies kann hergeleitet werden, indem man das angeregte Molekül als klassischen gedämpften harmonischen Oszillator mit der Dämpfungs- konstante τ betrachtet und die Verteilung der Schwingungsfrequenzen durch Fourier- transformation berechnet [DEM 98]. [KNE 91] verweist zusätzlich auf Quellen für die korrekte quantenmechanische Berechnungsmethode.

(Glg. 2-14): normierte Lorentzverteilung⁸:

$$L(\lambda) = \frac{1}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{\Delta \lambda_L}{(\lambda - \lambda_0)^2 + (\Delta \lambda_L / 2)^2}$$

⁸ (Glg. 2-14),(Glg. 2-15) und (Glg. 2-17) sind jeweils nicht völlig korrekt aus der Literatur übernommen. Statt einer Wellenlänge λ müßte eine Frequenz f das Argument der Funktion sein. Statt $d\lambda$ muß dann $d\lambda = -c/\lambda^2 \cdot d\lambda$ gesetzt werden. Da aber bei den betrachteten Linien- breiten $c/\lambda^2 = \text{konstant}$ mit sehr guter Näherung gilt, ändert sich die Kurvenform nicht.

Normierung	$\int_{\lambda} L(\lambda) = 1$
Halbwertsbreite (FWHM)	$FWHM = \Delta\lambda_L$
Maximalwert/Linientiefe	$L(\lambda_0) = \frac{1}{\Delta\lambda_L} \cdot \frac{2}{\pi} \approx \frac{1}{\Delta\lambda_L} \cdot 0,64$

Tabelle 2-2: Eigenschaften der Lorentzkurve ((Glg. 2-14)

Für elektrische Dipolübergänge kann $\tau = 80 \cdot \lambda_0^3 \cdot (\text{ns}/\mu\text{m}^3)$ abgeschätzt werden [KNE 91].

Mit (Glg. 2-11) und (Glg. 2-12) erhält man:

Lebensdauer (Abschätzung [KNE 91])	$\tau = 360 \cdot 10^{-9} \text{ s}$	-----
Wellenlänge	$\Delta\lambda = 2 \cdot 5 \cdot 10^{-14} \text{ m}$	$\lambda = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Frequenz	$\Delta f = 2,8 \cdot 10^6 \text{ Hz}$	$f = 182 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$
Relativer Wert	$\Delta\lambda/\lambda = 1,5 \cdot 10^{-8}$	-----

Tabelle 2-3: Natürliche Linienbreite von Methan bei $1,65 \mu\text{m}$.

Im Vergleich mit Abb. 2-6 fällt sofort auf, daß die Linienbreite bei Normalbedingungen ($\Delta\lambda = 0,024 \text{ nm}$) wesentlich größer als die natürliche Linienbreite ist ($\Delta\lambda = 2,5 \cdot 10^{-5} \text{ nm}$). Es muß also weitere Ursachen für die Linienbreite geben.

Dopplerverbreiterung

Die beobachtete Photonenenergie wird aufgrund der Wärmebewegung der Atome durch den Dopplereffekt verändert, was zur Dopplerverbreiterung führt. Dies ist ein relativistischer Effekt, die thermische Bewegung der Moleküle gegenüber der Lichtquelle führt zu einer Frequenzverschiebung des Lichtes im Bezugssystem des Moleküls. Die durchschnittliche Energie eines Gasmoleküls beträgt $E = 3/2 \cdot k \cdot T$ (mit $k = \text{Bolzmann-Konstante}$, $T = \text{Temperatur}$). Die mittlere Geschwindigkeit in einer

Kapitel 2

Grundlagen

Raumrichtung ist $\bar{v} = \sqrt{\frac{kT}{m}}$ (m =Masse des Moleküls). Die Dopplerverbreiterung ist somit proportional zur Wurzel aus Temperatur/Molekülmasse. Sie ist daher für leichte Moleküle und Atome am größten. Aufgrund der maxwellschen Verteilung der Teilchengeschwindigkeit führt die Dopplerverbreiterung zu Linien mit einem Gaußprofil:

$$(Glg. 2-15) \text{ normierte Gaußkurve: } G(\lambda - \lambda_0) = \frac{1}{\Delta\lambda_D} \cdot \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \cdot \exp\left(-4 \ln 2 \cdot \frac{(\lambda - \lambda_0)^2}{\Delta\lambda_D^2}\right)$$

$$(Glg. 2-16) \text{ Halbwertsbreite [DEM 98]: } \Delta\lambda_D = \frac{\lambda_0}{c} \cdot \sqrt{8 \cdot \ln 2 \cdot k \cdot \frac{T}{m}} \approx 7,16 \cdot 10^{-7} \cdot \lambda_0 \cdot \sqrt{\frac{T}{m}}$$

mit:

T = Temperatur [K]

M = molare Masse

Normierung	$\int_{-\infty}^{\infty} G(\lambda) d\lambda = 1$
Halbwertsbreite (FWHM)	$FWHM = \Delta\lambda_D$
Maximalwert/Linientiefe	$G(\lambda_0) = \frac{1}{\Delta\lambda_D} \cdot \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \approx \frac{1}{\Delta\lambda_D} \cdot 0,94$

Tabelle 2-4: Eigenschaften der Gaußkurve ((Glg. 2-14)).

Wellenlänge	$\Delta\lambda = 5,11 \cdot 10^{-12} \text{ m}$	$\lambda = 1,65 \cdot 10^{-6} \text{ m}$
Frequenz	$\Delta f = 5,64 \cdot 10^8 \text{ Hz}$	$f = 182 \cdot 10^{12} \text{ Hz}$
Relativer Wert	$\Delta\lambda/\lambda = 3,1 \cdot 10^{-6}$	-----

Tabelle 2-5: Doppler-Linienbreite von Methan bei $1,65 \mu\text{m}$ und 300 K .

Die Linienbreite von Methan aufgrund des Dopplereffektes beträgt bei Raumtemperatur $5 \cdot 10^{-3}$ nm. Dies ist etwa das 200-fache der natürlichen Linienbreite, aber nur ein Fünftel der beobachteten Linienbreite. Also gibt es einen weiteren Grund für die Linienbreite, die Stoßverbreiterung.

Druck- bzw. Stoßverbreiterung

Von der natürlichen Linienbreite ist bekannt, daß angeregte Moleküle während der Lebensdauer τ des Zustandes eine gedämpfte elektromagnetische Welle aussenden. Die Unschärfe und damit die Linienbreite ist nach (Glg. 2-11) proportional zu $1/\tau$. Unter Druck und Wärme geschehen häufig elastische Zusammenstöße zwischen den Molekülen. Während eines Zusammenstoßes wird das Molekül zwar im absorbierenden Zustand belassen, aber der Stoß stört die relative Phase zwischen dem Strahlungsfeld und der molekularen Oszillation [KNE 91]. Die Fouriertransformierte der Wellenfunktion erhält daher zusätzliche Frequenzanteile. Die Linien werden stoßverbreitert. Für die mittlere Stoßzeit gilt unter Normalbedingungen:

$$T = \frac{\text{mittlere freie Weglänge}}{\text{mittlere Teilchengeschwindigkeit}} = \frac{5 \cdot 10^{-7} \text{ m}}{500 \text{ m/s}} = 10^{-9} \text{ s}$$

Die Zeit T zwischen den Zusammenstößen ist bei Normalbedingungen wesentlich kleiner, als τ (vgl. Tabelle 2-3: $\tau = 360 \cdot 10^{-9}$ s), so daß sehr häufig die Absorptionsvorgänge gestört werden. Auch dieser Effekt führt zu einem lorentzförmigen Linienprofil ((Glg. 2-14)).

Die Linienbreite ist nach [DEM 98] proportional zum Druck. Der Proportionalitätsfaktor heißt Druckverbreiterungskoeffizient.

Die Druckverbreiterung hängt darüber hinaus von den Stoßparametern der beteiligten Moleküle ab. Deshalb ist die Linienform im allgemeinen abhängig von der Zusammensetzung des Trägergases, in dem das Zielgas gemessen wird. Dennoch sind keine derartigen Abweichungen bei den Experimenten zu dieser Arbeit aufgetreten, aber es wurden auch keine extremen Gaszusammensetzungen gezielt untersucht. Bei

Kapitel 2

Grundlagen

genauer Untersuchung [DEM 98] stellt man auch eine Verschiebung der Absorptionswellenlänge abhängig vom Gasdruck fest. Diese Verschiebung kann sowohl zu einer höheren, als auch zu einer niedrigeren Wellenlänge führen. Die Koeffizienten der Druckverbreiterung und Linienverschiebung sind schwer genau zu berechnen und werden experimentell bestimmt. Sie sind Bestandteil der Datenbank für die in dieser Arbeit enthaltenen Molspec-Berechnungen [Mol 93].

Wellenlänge	$\Delta\lambda = 0,02 \text{ nm}$	$\lambda = 1650 \text{ nm}$
Frequenz	$\Delta f = 2,2 \cdot 10^9 \text{ GHz}$	$f = 182 \cdot 10^{12} \text{ THz}$
Relativer Wert	$\Delta\lambda/\lambda = 1,2 \cdot 10^{-5}$	-----

Tabelle 2-6: Stoßverbreiterte Linienbreite von Methan bei $1,65 \mu\text{m}$ und 300 K .

(bestimmt aus dem Meßwert der Linienbreite $\Delta\lambda=0,025 \text{ nm}$, abzüglich der berechneten Dopplerbreite $0,005 \text{ nm}$)

Es zeigt sich, daß der größte Anteil an der Linienbreite in der Stoßverbreiterung begründet liegt. Demgegenüber ist die natürliche Linienbreite um fast 3 Größenordnungen kleiner und kann vernachlässigt werden. Dagegen ist die Dopplerverbreiterung nur um Faktor 4 kleiner und hat also noch Einfluß. Da die Dopplerverbreiterung durch eine Gaußkurve beschrieben wird und die Stoßverbreiterung durch eine Lorentzkurve, müssen beide Kurvenformen miteinander gefaltet werden. Die entstehende Kurve wird Voigt Profil genannt und läßt sich nicht als geschlossene analytische Funktion darstellen, sondern nur als Integral (Glg. 2-17), das numerisch berechnet werden muß.

$$(Glg. 2-17) \text{ Voigt Profil: } L_v(\lambda - \lambda_0) = C \cdot \int_0^{\infty} e^{-[(c/v_p)(\lambda' - \lambda_0)/\lambda_0]^2} \frac{d\lambda'}{(\lambda' - \lambda_0)^2 + (\Delta\lambda_s)^2}$$

mit:

C = Konstante

v_p = mittlere Teilchengeschwindigkeit

Das Voigt-Profil geht für geringe Dopplerverbreiterung in ein Lorentz-Profil über und für große Dopplerverbreiterung in ein Gauß-Profil. Dabei ändert sich die Kurvenform wie aus Abb. 2-7 und Tabelle 2-7 ersichtlich ist. Die Gaußkurve ist außerhalb eines Bereiches, der ihrer doppelten Halbwertsbreite entspricht nahezu Null, während die Lorentzkurve sehr weit über ihre Halbwertsbreite hinaus flach ausläuft und dabei nur langsam gegen Null strebt.

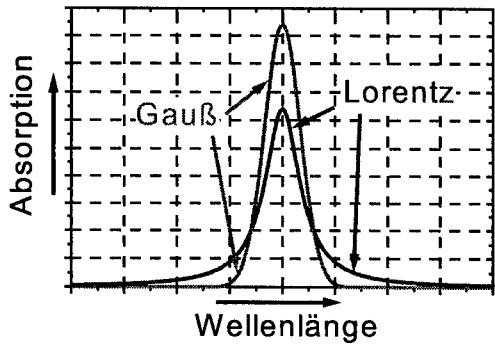


Abb. 2-7: Gauß- und Lorentzkurve mit gleicher Fläche und gleicher Halbwertsbreite.

$(\lambda - \lambda_0)/$ $1/2 \cdot \text{FWHM}$	0	1	2	3	4	5	10	100
Gauß ($\lambda - \lambda_0$)	1	0,5	0,06	$2 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-8}$	$8 \cdot 10^{-31}$	-
Lorentz ($\lambda - \lambda_0$)	1	0,5	0,2	0,1	0,06	0,038	0,0099	$1 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 2-7: Funktionswerte der Gauß- und Lorentzkurve bei Vielfachen der Halbwertsbreite (FWHM).

Zusammenfassung der Auswirkungen der Linienform-Faktoren

Im folgenden sind kurz die wichtigsten Ergebnisse und Konsequenzen von Kapitel 2.I angegeben.

Linienstärke

Eine Messung der Absorption liefert nach Integration direkt die Gaskonzentration c

$$c = -\frac{1}{S_{12} \cdot x} \cdot \int \ln \frac{I(\lambda)}{I_0} d\lambda \quad (\text{Glg. 2-10})$$

Die Linienform L spielt keine Rolle. Dabei ist allerdings zu berücksichtigen, daß die Linienstärke S_{12} von der Besetzung des Zusandes E_1 abhängt. Deshalb kann S_{12} mit der Temperatur größer, aber auch kleiner werden. Für Konzentrationsmessungen muß daher der Temperaturgang von S_{12} berücksichtigt werden.

Verhalten bei dominierender Druckverbreiterung

Bei Normalbedingungen sowie höheren Drücken und/oder geringeren Temperaturen überwiegt die Druck- bzw. Stoßverbreiterung. Die Absorptionskurve besitzt dann eine Lorentzform. Die Linienbreite (FWHM) ist proportional zum Gasdruck. Die von der Absorptionskurve eingeschlossene Fläche A ist proportional zur Teilchenzahl N. Daraus ergeben sich bei fester Temperatur zwei Konsequenzen.

- *Die Tiefe der Kurve ist proportional zur volumenbezogenen Konzentration c_{vol} . Sie hängt nicht vom Gasdruck ab.*
- *Die Breite der Kurve ist ein direktes Maß für den Gasdruck*

Verhalten bei dominanter Dopplerverbreiterung

Die Linienbreite bei der Dopplerverbreiterung ist proportional zur Wurzel der Temperatur und unabhängig von Druck und Konzentration. Die Fläche der Kurve ist, unabhängig vom Gesamtdruck. Da die Breite konstant ist, ist die Tiefe der Linie ebenso proportional zur molaren Gaskonzentration, also zum Partialdruck

Beispiele für Methan bei verschiedenen Temperaturen und Drücken, aber fester Volumenkonzentration:

Die folgenden Abbildungen (Abb. 2-8Abb. 2-9) zeigen den berechneten Einfluß von Druck und Temperatur. Zur Verdeutlichung wurden extreme Änderungen, wie sie im Falle des geplanten Lecksuchgerätes nicht auftreten werden, gewählt.

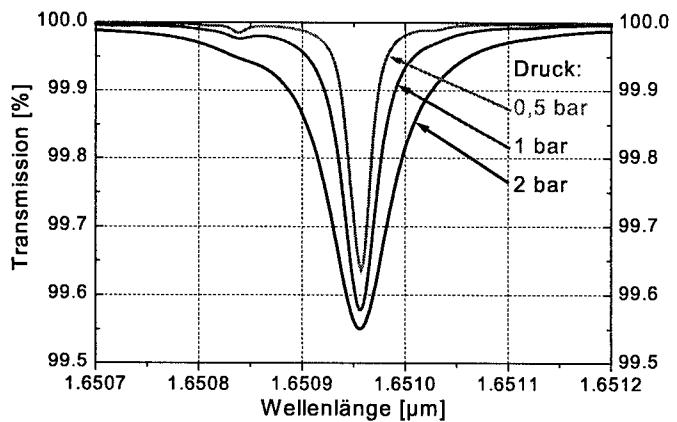


Abb. 2-8: Variation des Gasdruckes bei fester Temperatur ($T = 300 \text{ K}$) und Volumenkonzentration ($c_v = 100 \text{ ppm}$). Bei einer durch Druckverbreiterung dominierten Kurve hätte die Absorptionstiefe (hier berechnet für 1m Absorptionsweg) sich nicht ändern dürfen, die Dopplerverbreiterung hat also einen merklichen Einfluß. Der Unterschied zwischen 0,5 bar und 1 bar ist größer, als der zwischen 1 bar und 2 Bar, da dann die Druckverbreiterung mehr Einfluß hat.

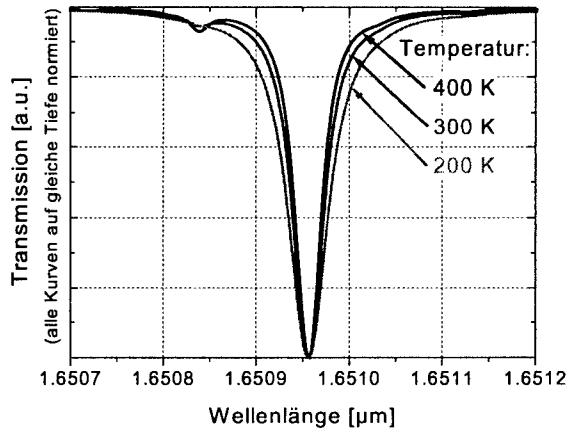


Abb. 2-9: Variation der Temperatur bei festem Gasdruck und Volumenkonzentration ($p = 1 \text{ bar}$, $c_v = 100 \text{ ppm}$, berechnete Kurven für 1m Weg). Die unterschiedlichen Linientiefen (siehe Abb. 2-5) sind aufeinander angepaßt, um die Linienform beurteilen zu können. Bei einer durch Druckverbreiterung dominierten Kurve hätte die Linienbreite sich nicht ändern dürfen, die Dopplerverbreiterung hat also auch hier einen merklichen Einfluß. Der Unterschied zwischen 200 K und 300 K ist größer, als der zwischen 300 K und 400 K, da dann die Druckverbreiterung mehr Einfluß hat.

In Abb. 2-10 sind die Einflüsse von Druck- und Temperaturschwankungen berechnet, wie sie im realen Sensorbetrieb tatsächlich auftreten können. Für die Anwendung als Gassensor zur Konzentrationsmessung zeigt sich die Bestimmung der Linientiefe als geeignet, da sie aufgrund der überwiegend druckverbreiterten Linie ein direktes Maß für die volumenbezogene Konzentration ist. Allerdings hängt die Linientiefe von der Temperatur ab (Abb. 2-10). Dadurch erfolgt im dargestellten Fall (Abb. 2-10) eine relative Abweichung von $3\%/\text{°C}$ Temperaturänderung. Dies muß berücksichtigt werden, wenn der Sensor in einem weiten Temperaturbereich eingesetzt wird und/oder erhöhte Genauigkeitsanforderungen bestehen. Zum zweiten besteht durch den Einfluß der Dopplerverbreiterung eine Druckabhängigkeit der Linientiefe.

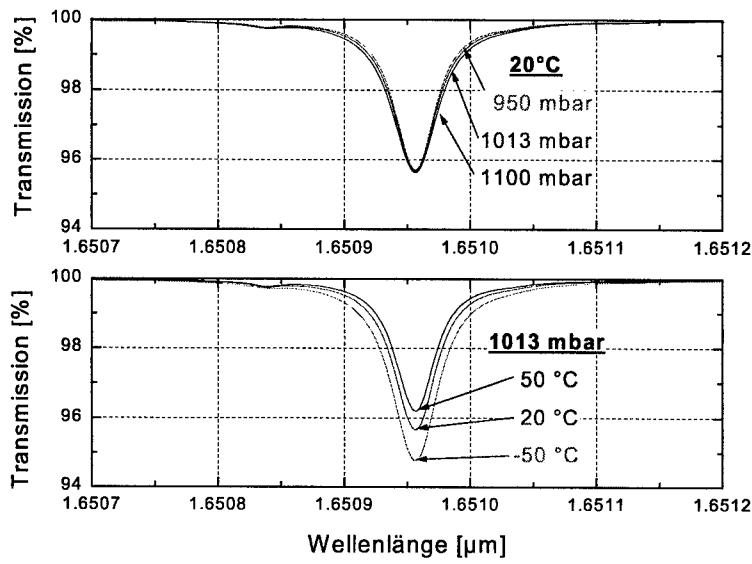


Abb. 2-10: Einfluß von Druck und Temperatur auf die Linienform von Methan, bei einer festen Konzentration (volumenbezogen). Die Temperaturänderung und die Druckänderung sind die Extremwerte, wie sie beim Sensorbetrieb in freier Umgebung für ein Methansuchgerät auftreten können. Die Linienprofile sind anhand der HITRAN Datenbank berechnet [HIT 96], [MOL 93].

Für einen Sensor der in der Atmosphäre für Gasmessungen eingesetzt werden soll sind jedoch die Druckschwankungen sehr klein. Der Fehler ist im Bereich 1%/10mbar. Bei bekannter Temperatur kann jedoch aus der Linienbreite ein Druckwert errechnet werden um damit den Druckeinfluß auf die Linientiefe zu korrigieren. Also kann der Sensor mit einer zusätzlichen Temperaturmessung vollständig gegen Druck- und Temperaturschwankungen kompensiert werden.

1.6 Lumineszenzspektroskopie und Photoakustik

In der Spektroskopie mit Laserdioden ist neben der Absorptionsmessung das photoakustische Detektionsprinzip bekannt und wurde mit NIR-Laserdioden z. B. von [FEH 93], [BEN 99] und [SNE 98] erfolgreich zur hochempfindlichen Detektion von Spurengasen in Laborversuchen angewendet.

Das photoakustische Prinzip ist eng verwandt mit der Lumineszenzspektroskopie. Im Unterschied zur Absorptions- und Reflexionsspektroskopie vermisst man das von einer Probe ausgestrahlte Lichtspektrum. Um die Probe zum Ausstrahlen von Licht zu veranlassen, muß diese erst angeregt werden, was wiederum durch Licht, aber auch durch elektrische Felder, thermische Anregung oder chemische Reaktionen usw. geschehen kann. Die Emission der angeregten Probe ist nicht auf die Wellenlänge der Absorption eingeschränkt. Daher kann die Lumineszenz über ein ganzes Spektrum verteilt sein, das sichtbar macht, wie die Abregung der angeregten Probe erfolgt. Die Analyse von Halbleitermaterial durch Photolumineszenzmessung ist hierfür ein bekanntes Beispiel. Bei Lumineszenzmessung treten allerdings Probleme auf, wenn der absorbierende Bereich eine größere räumliche Ausdehnung besitzt. Wie Abb. 2-11 zeigt, emittieren die angeregten Moleküle der Probe isotrop in alle Raumrichtungen. Es kann daher schwierig werden, dieses Licht auf den Detektor zu lenken. Deshalb sind die Vorteile von Mehrwegzellen, wie sie für die Absorptionsspektrometrie verwendet werden nicht ohne weiteres auf Lumineszenzmessungen übertragbar. Die in der angeregten Probe vorhandene Energie muß jedoch durchaus nicht ausschließlich unter Abstrahlung von Photonen abgegeben werden.

Photoakustik

Gerade bei Rotations-Schwingungsübergängen im NIR wird die Energie unter Normalbedingungen hauptsächlich bei Zusammenstößen mit anderen Molekülen als Wärme ins Gesamtsystem eingebracht. Die Druckverbreiterung der Absorptionslinien ist ca. 800 mal größer, als die natürliche Linienbreite (Tabelle 2-3 und Tabelle 2-6). Daraus folgt mit der Unschärferelation, daß die mittlere Stoßzeit wesentlich kleiner ist als die Lebensdauer der angeregten Zustände. Das bedeutet, daß strahlende Übergänge

nicht ungestört erfolgen und die Energie des angeregten Zustandes statt dessen strahlungslos auf andere Moleküle übertragen werden kann.

Bei Gasen führt die so eingebrachte thermische Energie zu einer Druckerhöhung. Wird die Lichtquelle periodisch ein- und ausgeschaltet, so entstehen periodische Druckschwankungen, die als Schallwelle vom ausgeleuchteten Bereich ausgehen. Dies ist der photoakustische Effekt [SCH 94]. Der photoakustische Effekt wird mit einem Mikrofon gemessen. Durch die Verwendung eines akustischen Resonators kann der Effekt noch um die Resonatorgüte verstärkt werden, indem das Licht mit der Frequenz der akustischen Resonanz moduliert wird. Dadurch sind außerordentlich empfindliche Messungen möglich. Allerdings muß die Frequenz der Absorptionslinie gleichzeitig mit der Frequenz des akustischen Resonators eingestellt und im Betrieb nachgeregelt werden. Dies ist nur unter Anwesenheit des Zielgases möglich. Gleichzeitig ist die akustische Resonanz empfindlich auf Gasdruck, Zusammensetzung und Temperatur und muß daher nachgeregelt werden. [BEN 99] gibt eine ideale Güte von 200-400 an, mit dem Hinweis Güten bis 10000 wären möglich, aber würden den Betrieb bei der Resonanzfrequenz erschweren, da diese dann eine zu geringe Halbwertsbreite hat.

Im Experiment wurden von [BEN 99] 0,5 ml H₂O / l Auflösung mit einer 10cm langen Meßzelle bei 1305 nm Absorptionswellenlänge erreicht. Im Vergleich müßte eine Absorptionsmessung eine Absorptionsänderung von $3,5 \cdot 10^{-5}$ nachweisen. [SNE 98] gibt für 1123,8 nm eine Auflösung von 5 ppm H₂O mit einer 20 cm langen Meßzelle an. Bei gleicher Absorptionsstrecke entspricht dies einer Absorption von $9 \cdot 10^{-6}$. Im direkten Vergleich zwischen Absorptionsmessung und Photoakustik für die Methandektion bei 1653 nm ergibt sich bei gleicher Weglänge die empfindlichere Messung mit Photoakustik [SCH 98], aber der Autor weist darauf hin, daß mit Hilfe von Mehrwegzellen die Empfindlichkeit der Absorptionsmessung leicht über die der Photoakustik gesteigert werden kann.

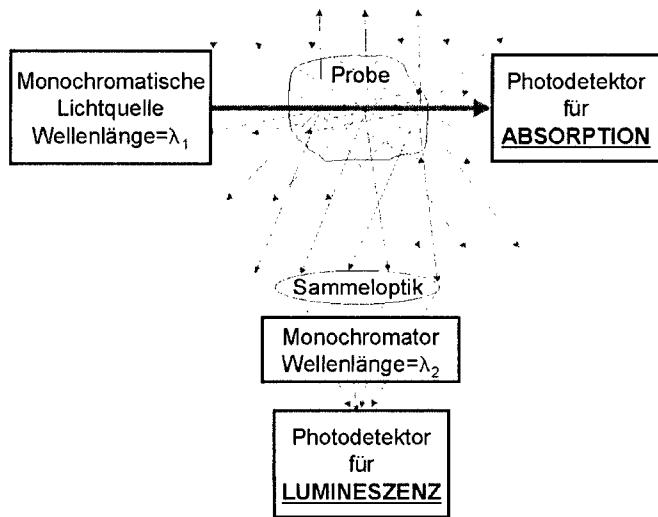


Abb. 2-11: Detektoranordnung für Absorptions und Lumineszenzmessung. Bei der Lumineszenz können zusätzliche Informationen gewonnen werden, da die Emission der Probe nicht auf der gleichen Wellenlänge erfolgen muß, wie sie die Lichtquelle erzeugt. Das heißt, für jede absorbierte Wellenlänge λ_1 kann ein ganzes Spektrum über alle λ_2 gemessen werden.

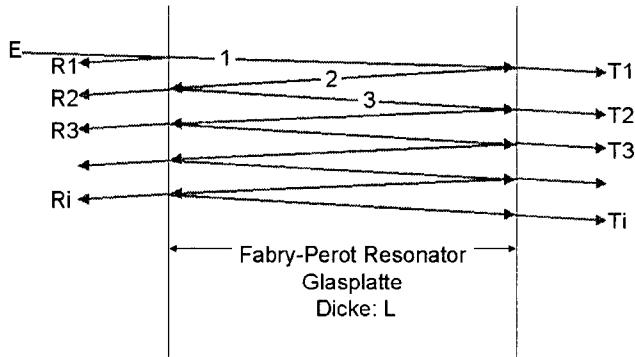
Vergleich Lumineszenz/Photoakustik gegenüber Absorptionsspektroskopie

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Lumineszenz und Absorptionsspektroskopie liegt im Meßsignal, das man erhält. Bei der Absorptionsmessung misst man, solange kein Licht absorbiert wird die volle Lichtstärke. Erst wenn Absorption stattfindet verringert sich das Empfangssignal. Deshalb liefert die Absorptionsspektroskopie eigentlich ein indirektes Signal, da ja nicht das absorbierte Licht direkt gemessen wird, sondern das transmittierte Licht, das trotz Absorption noch empfangen wird. Weil aber bei der Absorptionsspektroskopie die Intensität des transmittierten Lichtes sowohl für Absorption als auch ohne Absorption quantifizierbar ist, kann direkt und unabhängig von der Lichtleistung der Absorptionskoeffizient und mit ihm die Konzentration der untersuchten Probe gemessen werden.

Dies ist bei der Lumineszenz nicht möglich. Solange kein Licht absorbiert wird, ist das Signal Null. Erst im Falle der Lumineszenz erhält man ein von Null verschiedenes Signal. Zur Quantifizierung müssen Vergleichsmessungen an Proben mit bekannter Konzentration zur Eichung verwendet werden. Dafür bietet die Lumineszenz die Möglichkeit durch hohe Intensität den Signalpegel zu erhöhen, was direkt eine Verbesserung der Empfindlichkeit zur Folge hat. Zum zweiten ist es weit einfacher ein kleines Signal zu messen, als eine kleine Abschwächung eines großen Signals. Dazu kommt noch, daß ein großes Signal auch ein entsprechendes Rauschen aufweist, welches die kleine Signalabschwächung durch Absorption, also das Nutzsignal, überlagert. Bei der Lumineszenz wird das Rauschen der Lichtquelle mit der Signalstärke multipliziert, das heißt: je kleiner das Signal, desto kleiner das Rauschen. Im Unterschied dazu wird bei der Absorptionsmessung zum Signal das Rauschen der Lichtquelle addiert, so daß bei kleinem Signal das Rauschen nicht abnimmt. Dieser Nachteil der Absorptionsspektroskopie kann bei stark rauschender Lichtquelle sehr groß sein. Das für die Lumineszenz gesagte gilt entsprechend auch für die Photoakustik. Deshalb sind Lumineszenz und photoakustische Messung prinzipiell empfindlicher als Absorptionsmessungen, haben aber wegen der Probleme mit der Eichung und wegen des aufwendigeren Meßverfahrens auch große Nachteile für Anwendungen in der Sensorik. Für den Einsatz als portablen Gasdetektor sind also deutlich mehr Schwierigkeiten zu erwarten, als mit einem auf Basis der Absorptionsmessung arbeitenden Gerät. Solange die Absorptionsspektroskopie die geforderte Empfindlichkeit erreicht, was oft durch Mehrwegzellen erreichbar ist, überwiegen daher ihre Vorteile.

II Fabry-Perot Interferenzen

Ein wichtiger, oft limitierender Faktor bei Absorptionsmessungen sind Interferenzerscheinungen. Interferenzerscheinungen treten immer dann auf, wenn zwei oder mehr Strahlen einer monochromatischen Lichtquelle zur Überlagerung gebracht werden. In [HEW 89] finden sich Berechnungen zur Reflexion und Transmission einer planparallelen Anordnung bei senkrechtem Lichteinfall. Der Durchtritt durch eine Glasplatte ist ein solcher Fall.



*Abb. 2-12: Interferenz im Fabry-Perot Resonator. Der senkrecht auf die Oberfläche des Resonators einfallende Lichtstrahl E durchläuft eine Glasplatte und ein Teil davon wird mehrfach im Inneren der Glasplatte reflektiert. Die jeweils nicht reflektierten Teile verlassen die Glasplatte auf der Vorder und Rückseite. Die Strahlen T₁, T₂, ..., T_i, ... überlagern sich konstruktiv, wenn ihr Wegunterschied ein ganzzahliges Vielfaches n der Lichtwellenlänge ist, also n*λ=2L. In diesem Fall ergibt sich eine vollständige Transmission⁹. (Die Lichtstrahlen sind wegen der Darstellung schräg eingezeichnet, sind aber als übereinanderliegend zu verstehen)*

⁹ Gleichzeitig haben auch alle Strahlen auf der Rückseite den gleichen Wegunterschied und müssten daher genauso konstruktive Interferenz aufweisen. Dies ist nicht so, da der Strahl R₁ als einziger durch Reflexion am optisch dichteren Medium entsteht, wobei er eine

Laut [HEW 89] gilt für die Transmission eines senkrecht einfallenden Lichtstrahles:

$$(Glg. 2-18) \quad T = E \cdot \frac{(1-r)^2}{(1-r)^2 + 4 \cdot r \cdot \sin\left(\frac{2 \cdot \pi \cdot n \cdot L}{\lambda}\right)} \quad mit: \quad r = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2$$

mit:

λ = Wellenlänge

L = Dicke der Glasplatte

n = Brechungsindex

r = Reflexionskoeffizient

Mit $\sin^2(x) = \frac{1 - \cos(2x)}{2}$ und $r \ll 1$ folgt:

$$(Glg. 2-19): Näherung von ((Glg. 2-18) für $r \ll 1$) \quad \frac{T}{E} = 1 - 2r \left[\cos\left(2 \cdot \frac{2\pi nL}{\lambda}\right) - 1 \right]$$

Von Interesse ist der Wellenlängenunterschied $\Delta\lambda$ zwischen den Transmissionsmaxima. Er heißt Free Spectral Range, im folgenden FSR und ist naturgemäß auch die Periodenlänge von (Glg. 2-19).

(Glg. 2-20): Abstand der Transmissionsmaxima im Fabry-Perot Resonator

$$(a): FSR(\lambda) = \Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nL} \quad oder \quad als \quad Frequenzunterschied \quad (b): FSR(f) = \Delta f = \frac{c}{2nL}$$

Anstelle der Wellenlänge kann im Fabry-Perot Resonator auch das Produkt $n \cdot L$ geändert werden. $FSR(nL) = \Delta nL = \frac{\lambda}{2}$ Interessant ist die Tatsache, daß λ ja nur ein kleiner Bruchteil von nL ist. Daher genügen kleinste relative Änderungen, z.B. thermische Ausdehnung, um die Transmission zu ändern. Deshalb sind Fabry-Perot Resonanzen im allgemeinen in ihrer Phasenlage nicht reproduzierbar, in ihrer Amplitude aber stabil, da diese von r abhängt.

Phasenverschiebung um $\lambda/2$ erhält. R_1 überlagert sich daher destruktiv mit allen restlichen Teilstrahlen R_i .

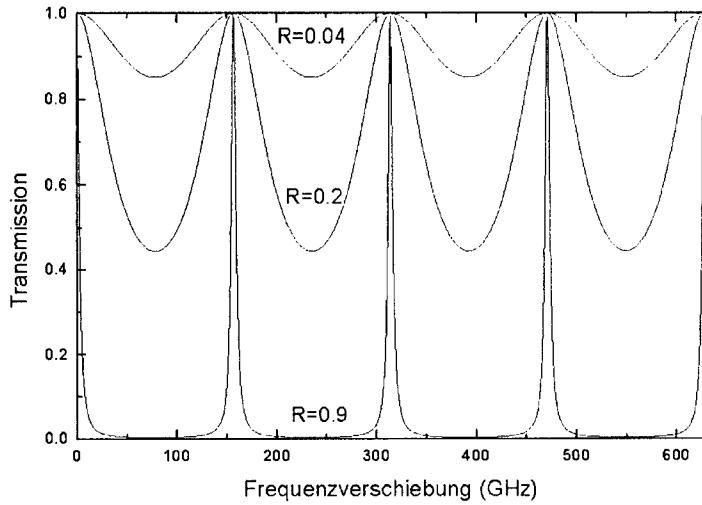


Abb. 2-13: Transmission eines idealen Fabry-Perot Resonators der Dicke 0,7mm mit $n=1,4$ und $r=0,04, 0,2$ und $0,9$. (zum Vergleich: $r=0,04$ entspricht unbehandeltem Quarzglas, eine Absorptionslinie von CH₄ hat eine Breite von ca. 5 GHz). Für $r=0,04$ wird die Annäherung an eine Sinusfunktion bereits deutlich.

Der Fabry-Perot Effekt tritt nur auf, wenn die Kohärenzlänge des Lichtes im Bereich der Plattendicke oder darüber liegt. Bei normalen Lichtquellen ist die Kohärenzlänge sehr gering, daher sind Interferenzen im allgemeinen nur an sehr dünnen Schichten, wie z.B. Seifenblasen oder Ölfilmen zu beobachten. Beim Licht von Laserdioden ist Kohärenzlänge typischerweise größer als 1 m. Interferenzen treten daher immer auf, sobald zwei planparallele Oberflächen senkrecht durchstrahlt werden. Deshalb soll hier nochmals betont werden, daß Interferenzen nicht nur an einer Glasplatte auftreten sonder auch im luftgefüllten Raum zwischen zwei Glasplatten. Ein typischer Fall ist eine Küvette mit Fenstern als Ein- und Austritt für das Licht. Hier ist jedes Fenster für sich ein Resonator und auch noch der Abstand zwischen den Fenstern.

Bei einer Glasplatte ist der Reflexionskoeffizient ca. 4% und die Amplitude der

Transmissionsänderung bei Wellenlängenänderung beträgt ca. 8% (Glg. 2-18). Das bedeutet eine Änderung der Lichtintensität um 16% zwischen den Extremwerten. Dies ist in Relation zur Zielsetzung der Arbeit, nämlich der Messung von Absorptionswerten von 10^{-4} und weniger ein gewaltiger Wert.

Eigenschaften von nicht idealen Fabry-Perot Resonatoren

Der oben beschriebene Fabry-Perot Resonator setzt voraus, daß der Lichtstrahl genau senkrecht auf eine planparallele Glasplatte trifft. Wird die Glasplatte zum einfallenden Strahl gekippt, geschehen zwei Dinge:

1. Die Interferenzlänge erhöht sich von $2L$ zu $2L \cdot \tan(\beta)$ (*mit $\alpha = \text{Winkel zwischen Strahlrichtung und Lot auf die Platte und } \beta = \text{Arcsin}(n \cdot \sin(\alpha))$.*)
2. Die Amplitude der Interferenz verringert sich, da die an der Interferenz beteiligten Strahlen sich nur noch teilweise überlagern. Damit ist auch gleichzeitig keine ungehinderte Transmission mehr möglich, denn die Bedingung dafür ist, daß sich die reflektierten Strahlen zu Null addieren. Der Reflexionskoeffizient wächst jedoch gleichzeitig mit α an, was die Transmission zusätzlich für alle Wellenlängen herabsetzt. Die Abschwächung der Interferenz aufgrund Überlappung hängt vom Intensitätsprofil des Lichtstrahles und der Plattendicke ab, wie in Abb. 2-14 veranschaulicht wurde.

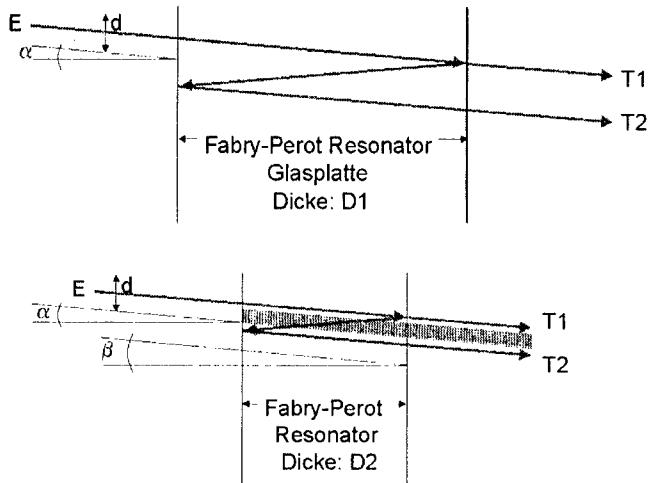


Abb. 2-14: Fabry-Perot Resonanz bei unterschiedlicher Resonatordicke und schiefem

Lichteinfall. Beim dickeren Resonator mit Dicke D_1 gibt es eine Überlagerung des Strahles, beim dünnen (Dicke D_2) dagegen nicht. Aufgrund des begrenzten Strahldurchmessers d können Interferenzen nicht mehr auftreten, wenn die Resonatordicke D zu groß wird, da dann keine verschiedenen Lichtstrahlen mehr aufeinandertreffen. Aus einer einfachen geometrischen Überlegung folgt dafür die Bedingung: $d < 2 \cdot D \cdot \sin \beta$. Für einen Kippwinkel $\alpha = 30^\circ$ und $n = 1.4$ gilt dann: $d < 0.72 \cdot D$

In der Praxis stellt sich heraus, daß Glasfenster gebräuchlicher Abmessungen (1mm bis etwa 6mm Dicke) auch bei starker Verkippung bis 45° stets zu hohe Resonatoramplituden von über 10^{-3} der Gesamtintensität zeigen. Die ersten Sensorsysteme wurden daher ohne derartige Fenster aufgebaut. Ein Grund für die trotz starker Verkippung nicht verschwindenden Fabry-Perot Resonanzen ist im Strahlprofil zu finden, welches bei Laserdioden näherungsweise einer Gaußfunktion entspricht [MEL 99]. Dies bedeutet, daß der Laserstrahl nicht außerhalb seines Durchmessers jegliche Intensität verliert. Als Strahldurchmesser d wird der doppelte Abstand von der

Strahlmitte bezeichnet, bei dem die Lichtintensität gegenüber der Mitte um $1/e^2$ abgefallen ist (also auf etwa 13,5 %). An einer der in der Arbeit verwendeten Laserdioden wurde das Strahlprofil gemessen (Abb. 2-15).

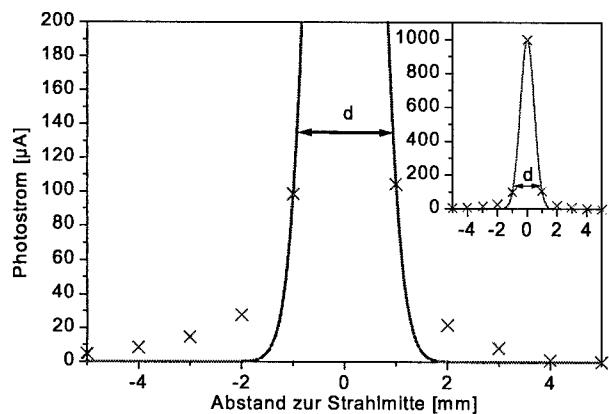


Abb. 2-15: Gemessenes Strahlprofil einer Laserdiode und angepaßte Gaußfunktion.
(Gemessen in 60 mm Abstand zur Laserdiode, d = Strahldurchmesser)

Dabei fällt auf, daß die gemessene Intensität außerhalb des Strahlradius langsamer abnimmt, als es der Gaußkurve entspräche. Dadurch erhöht sich der Interferenzanteil bei verkippten Fenstern zusätzlich.

Maßgeblich für Interferenzerscheinungen ist aber nicht die Intensität, sondern die Amplitude des Strahlungsfeldes. Denn es überlagern sich nicht die Intensitäten, sondern die Felder. 1% der Intensität entspricht jedoch 10% der Amplitude, da die Intensität proportional zum Quadrat des Feldes ist. Damit ist verständlich, warum Fabry-Perot Resonanzen auch in sorgfältig geplanten Aufbauten immer wieder auftreten. Deshalb wurden bei späteren Arbeiten mit Erfolg keilförmige Fenster verwendet. Auch eine Entspiegelung der Fenster ist eine mögliche Maßnahme.

Neben optischen Fenstern sind noch andere Bauteile von Resonanzen betroffen: Auch Linsen zeigen bei zentraler axialer Durchleuchtung Resonanz, da in der Linsenmitte Aus- und Eintrittsfläche parallel stehen. Die Oberfläche der Photodiode reflektiert Licht.

Daraus ergeben sich zur Vermeidung von Interferenzen folgende Konsequenzen:

- Schrägstellung der Fenster
- Wenn das nicht reicht, dünneren Laserstrahl verwenden
- Wenn das nicht reicht, keilförmige Fenster verwenden oder Entspiegelung der Oberflächen oder beides

Selbst in einfachsten optischen Aufbauten kann dies vorkommen, wie Abb. 2-16 zeigt, was durch einfache Maßnahmen behoben werden kann (Abb. 2-17).

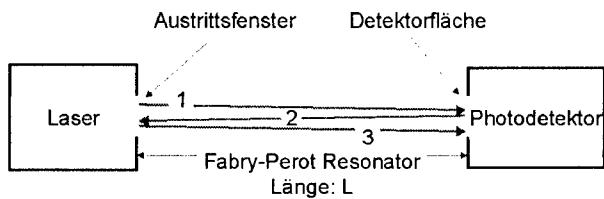


Abb. 2-16: Ungewollte Interferenzerzeugung in einem einfachen optischen Aufbau.

Der Lichtstrahl (1) von der Laserdiode wird an der Detektorfläche (Photodiode) teilweise reflektiert. Daraufhin trifft der reflektierte Teil (2) auf das Austrittsfenster des Lasers, wobei ein Teil in den Laser wieder eingekoppelt wird und ein Teil (3) wieder zum Detektor reflektiert wird. Dies setzt sich endlos so fort. Abhängig von ihrer Phase, die von der Länge L und der Lichtwellenlänge λ abhängt, können sich die Strahlen 1, 3, 5, usw. konstruktiv oder destruktiv überlagern und ändern die Intensität am Photodetektor (Die Lichtstrahlen sind nur wegen der besseren Darstellung schräg eingezeichnet)

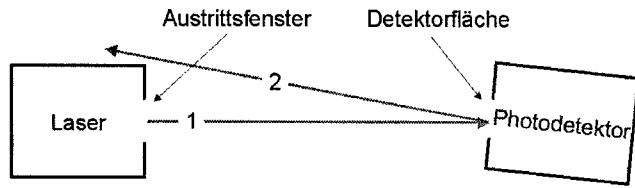


Abb. 2-17: Vermeidung der Interferenz von Abb. 2-16 durch schiefe Detektoranordnung

Der einfache Aufbau von Abb. 2-17 genügt jedoch in den seltensten Fällen, nämlich nur wenn der Laser bereits mit einer Linse versehen ist, die einen Parallelstrahl erzeugt. Im allgemeinen hat man aber divergentes Licht¹⁰ und benötigt eine Sammellinse um es auf den Detektor zu fokussieren. In Abb. 2-18 ist zu sehen, daß bei senkrechtem symmetrischem Lichtdurchgang 4 Flächen zur Verfügung stehen, die Licht teilweise in den Strahlengang reflektieren. Daraus erwachsen 6 Kombinationsmöglichkeiten für Resonanzlängen.

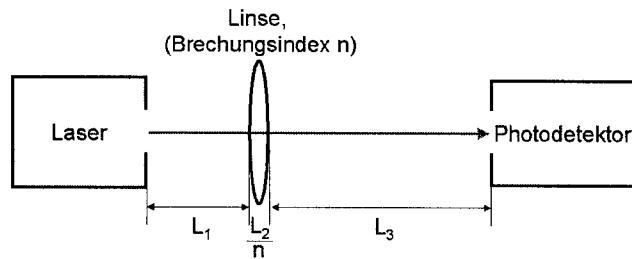


Abb. 2-18: Resonanzlängen bei Einbau einer Linse in die Optik. Die Anzahl an teilreflektierenden Oberflächen ist 4. Daraus können 5 Resonatorlängen konstruiert werden: L_1 ; L_2 ; L_3 , $L_1 + L_2 + L_3$; $L_1 + L_2$; $L_2 + L_3$.

¹⁰Das Licht ist divergent, denn es steht nur der Halbleiterlaser zur Verfügung, der ja divergentes Licht erzeugt, oder die vorhandene Linse an einem Lasermodul kollimiert das Licht auf einen Brennpunkt für Fasereinkoppelung, wobei der Brennpunkt ca. 1cm vor dem Laser liegt und das Licht danach wieder divergiert.

Jeder weitere Einbau von Linsen oder Fenstern z.B. für Küvetten erhöht die Anzahl an möglichen Resonanzen. Abhilfe schafft man durch schief gestellte Optik, wie in Abb. 2-19 gezeigt.

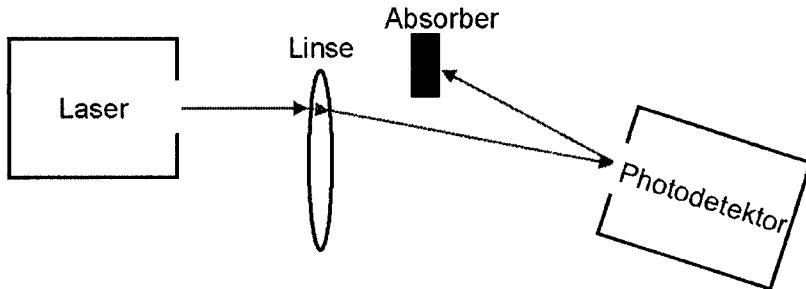


Abb. 2-19: Vermeidung der Resonanzen von Abb. 2-18. Es gibt keine Flächen mehr, die entweder zum Lichtstrahl senkrecht stehen, oder die paarweise zueinander parallel sind. Die gewöhnliche sphärische Linse weist bei Randstrahlen Abbildungsfehler auf, dadurch empfängt der Photodetektor weniger Licht, was jedoch toleriert werden kann.

Ein weiteres Problem mit Resonanzen tritt auf, wenn bei Laborversuchen eine Probenküvette in den Strahlengang eingebracht wird. Das gleiche Problem tritt auf, wenn Laser und die Photodiode zum Schutz vor Umwelteinflüssen in einem Gehäuse untergebracht werden, wie es bei einem robusten Sensorsystem der Fall ist. Dann müssen Fenster vorgesehen werden, um den Strahl ein- und austreten zu lassen Abb. 2-21. In Abb. 2-22 und Abb. 2-23 ist erläutert, wie die damit durch Resonanzen einhergehenden Probleme gelöst werden können.

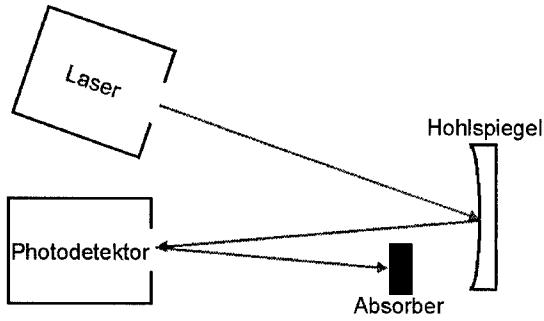


Abb. 2-20: Vermeidung der Resonanzen von Abb. 2-18 durch Verwendung eines Hohlspiegels als fokussierendes Element. Zusätzlich muß auch hier der Photodetektor zum einfallenden Lichtstrahl gekippt werden, da sonst das Licht zum Laser zurückreflektiert wird wie bei Abb. 2-16. Auch hier wird das Laserlicht nicht perfekt auf den Photodetektor abgebildet, was aber nicht problematisch ist. (wie bei Abb. 2-19)

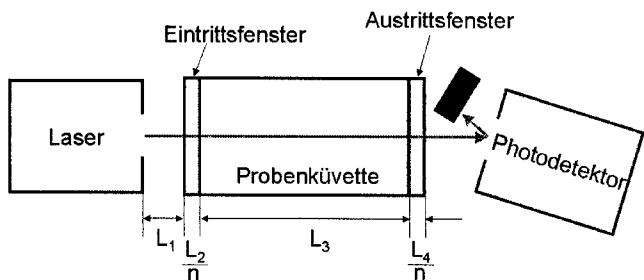


Abb. 2-21: Resonanzlängen, die beim Einbau von Fenstern entstehen, wie z.B. bei Benutzung einer Küvette. Die Abstände L_1 , L_2 , L_3 und L_4 führen zu Fabry-Perot Resonanzen.

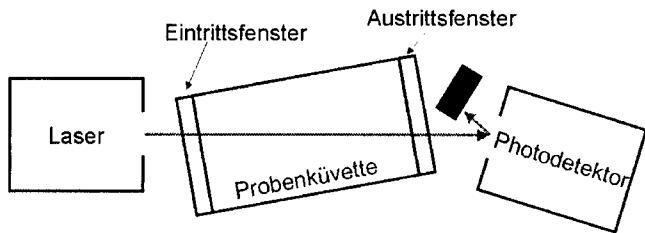


Abb. 2-22: Durch Schrägstellen der Fenster können Fabry-Perot Resonanzen stark abgeschwächt werden. Dazu muß aber das Verhältnis von Resonatorlänge zum Durchmesser des Lichtstrahles möglichst groß sein (siehe Text und vgl. Abb. 2-14). Deshalb ist die Unterdrückung der Resonanzen in den Fenstern nicht so wirkungsvoll, wie für den luftgefüllten Resonator innerhalb der Küvette.

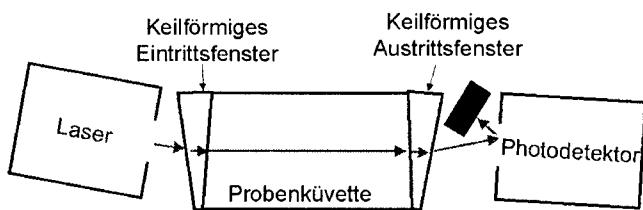


Abb. 2-23: Ideale Anordnung um die Resonatoren von Abb. 2-21 wirkungsvoll auszuschalten. Da dies mit planparallelen Fenstern nicht möglich ist, werden keilförmige Fenster verwendet. Als weiterer Effekt ist auch das Innere der Küvette kein Resonator mehr, da er nicht mehr von planparallelen Fenstern begrenzt ist.

Temperaturgang und Kombination mehrerer Resonatorlängen

Es wurde noch nicht auf die Stabilität der Fabry-Perot Resonanzen eingegangen. Man könnte versuchen, eine Messung der Transmission ohne Anwesenheit des Zielgases durchzuführen, und diese Messung als Referenz oder auch sogenannte Hintergrundkurve für Messungen mit Zielgas zu verwenden. Da die Fabry-Perot Resonanzen so wie alle anderen stationären Störungen sowohl bei der Referenz, als auch bei der Messung vorkämen, würden sie durch Differenzbildung beider Kurven wegfallen. Das Problem ist, daß die Interferenzen eben nicht stabil sind. Sie treten zwar immer ungefähr mit der gleichen Amplitude auf, aber ihre Phasenlage verschiebt sich bei kleinsten Bewegungen im mechanischen Aufbau. Für eine Phasenverschiebung um 2π genügt nach (Glg. 2-19) eine Änderung der Resonatorlänge um $\lambda/2n$ was im NIR¹¹ also weniger als $1\mu\text{m}$ ist. Die Wärmeausdehnung üblicher Konstruktionsmaterialien wie Aluminium Glas und Eisen liegt in der Größenordnung $10^{-5}/\text{K}$. Bei Verwendung ausgewählter Werkstoffe beträgt die Wärmeausdehnung $10^{-6}/\text{K}$, oder im Sonderfall Kohlenstofffaser $-10^{-7}/\text{K}$ in Faserrichtung (Tabelle 2-8).

Material:	Alu-minium ¹	Eisen ¹	V2A (Edelstahl) ¹	Fenster -glas ¹	Quarz -glas ¹	Kohlen-stofffaser ²	Invar-Stahl ³
Wärme-ausdehnungs-koeffizient $\alpha [10^{-6}/\text{K}]$	23.1	11.8	16.0	7.9	0,6	- 0,1 längs - 10 quer	1,5

Tabelle 2-8: Wärmeausdehnung von Konstruktionswerkstoffen in der Optik. Nach¹[STÖ 94], ²[RUG 97], ³[GIE 89].

Das heißt, eine 10 cm lange Meßstrecke dehnt sich typischerweise etwa $1\mu\text{m}$ pro Kelvin Temperaturerhöhung und verschiebt bereits die Phase einer Resonanz um mehr

¹¹ $n=1$ bis 1.4 und $\lambda=1\mu\text{m}$ bis $2\mu\text{m}$

als 2π . Aus diesem Grund sind Interferenzen nicht reproduzierbar und sind daher nur mit entsprechenden häufigen Hintergrundmessungen kompensierbar.

Ein weiterer Aspekt sind die vielfältigen Kombinationsmöglichkeiten der Interferenzen, wie in Abb. 2-18 bereits angedeutet ist. Obwohl sich in Abb. 2-18 lediglich eine einzige Linse im Strahlengang befindet, sind 5 Resonatorlängen entstanden. Es ist leicht einzusehen, daß mit jedem weiteren Element im Strahlengang, sei es Fenster oder Spiegel die Zahl der möglichen Resonatoren weiter anwächst. Im Spektrum überlagern sich alle diese Resonanzen. In der Summe kann sich somit eine Anzahl von Resonanzen zu einer unregelmäßigen Hintergrundkurve mit großer Amplitude überlagern, obwohl jede Resonanz für sich genommen zu klein wäre, um die Messung zu beeinträchtigen. Gekoppelt mit Längenänderung der Resonatoren beispielsweise durch Temperaturänderung unterliegt diese Hintergrundkurve dauernden Änderungen.

Fazit für die Konstruktion des optischen Aufbaues

Aufgrund der ungünstigen Auswirkungen auf das Auflösungsvermögen eines Laserdiodenspektrometers sind parasitäre Fabry-Perot Resonatoren durch konstruktive Maßnahmen zu vermeiden. Diese sind:

- Verwendung möglichst weniger Komponenten, wie Linsen und Spiegel.
- Vermeidung jeglicher Flächen, die senkrecht auf den Lichtstrahl stehen durch Schrägstellen.
- Vermeidung von Flächen, die paarweise parallel zueinander sind, bzw. die vom Lichtstrahl unter dem gleichen Winkel durchdrungen werden.
- Bevorzugte Verwendung von Hohlspiegeln statt Linsen als abbildendes Element.
- Verwendung von keilförmigen Fenstern.
- Entspiegeln der Durchtrittsflächen.
- Symmetrien vermeiden, z.B. zwei Fenster nicht in die gleiche Richtung schrägstellen, sondern einen um seine x-Achse, den anderen um die y-Achse (z-Achse ist die Strahlrichtung).

Alle genannten Maßnahmen für sich alleine bringen die Resonanzerscheinungen in der Praxis oft nicht völlig zum Verschwinden. Durch Kombination kann aber eine Unterdrückung unter Werte von 10^{-5} der Gesamtintensität erreicht werden. Zum Beispiel hat ein Keil noch meßbare Interferenzen. Durch zusätzliches Schrägstellen um seine Hochachse verschwinden diese. Einige Maßnahmen verschlechtern auch die Abbildungsschärfe der Optik. Dies kann aber im allgemeinen in Kauf genommen werden. Verbleibende Resonanzerscheinungen können analysiert werden, indem ihr Resonatorabstand (FSR) gemessen wird. Anhand (Glg. 2-20) kann daraus die zugehörige Resonatorlänge nL ermittelt werden. Da schwache Resonanzen durch eine Sinusfunktion sehr gut angenähert werden können (Glg. 2-19), kann ein durch mehrere Resonanzen überlagertes Spektrum durch Fourier-Transformation analysiert werden. Die dadurch gewonnenen Periodendauern können mit (Glg. 2-20) den Resonatorlängen zugeordnet werden. Auf diese Weise lassen sich die zugehörigen spiegelnden Flächen identifizieren. Mit diesem Verfahren konnten im Rahmen einer vom Autor mitbetreuten Diplomarbeit die Interferenzerscheinungen an einem Laserdioden-spektrometer mit Herriott-Mehrwegzelle analysiert werden [BAS 99].

III Grundlagen der Laserdioden

Im Hinblick auf die Anwendung in der Gassensorik stehen bestimmte Eigenschaften der Lichtquelle im Vordergrund. Im folgenden werden die dafür relevanten Merkmale verschiedener Lasertypen kurz diskutiert und bewertet. Ansonsten wird auf die Fachliteratur verwiesen. Einen Einblick gibt [KNE 91]. Es sei vorausgesetzt, daß durch Anlegen eines Stromes in einem räumlich (in definierter Weise) begrenzten Teil des Halbleiterlasers eine sogenannte aktive Zone erzeugt werden kann. Entsprechend wird auch auf die Beschreibung der elektrischen und optischen Begrenzung der aktiven Zone und die entsprechenden Bändermodelle verzichtet.

3.1 Prinzip der Laseremission

Für den Laserbetrieb sind prinzipiell zwei Dinge notwendig, nämlich ein aktives Lasermedium und ein Resonator, siehe Abb. 2-24.

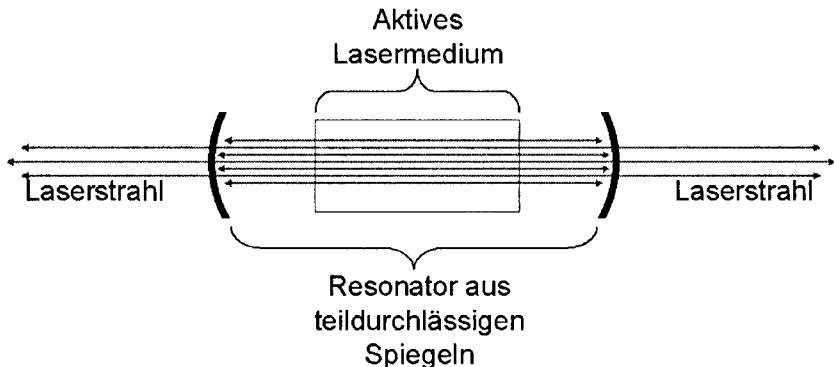


Abb. 2-24: Elemente eines Lasers

In einem aktiven Lasermedium ist die sogenannte Inversionsbedingung erfüllt. Die Inversionsbedingung besagt, daß von zwei Energieniveaus, zwischen denen ein Übergang durch Absorption oder Emission von Photonen möglich ist, der höhere Energiezustand ein größeres Produkt aus Besetzungszahl und Übergangswahr-

scheinlichkeit zum anderen Zustand aufweist, als der niedrigere. In diesem Fall wird ein eintretender Lichtstrahl in ein solches Medium verstärkt. Ist die Inversionsbedingung nicht erfüllt, so wird der Lichtstrahl abgeschwächt und es findet ein gewöhnlicher Absorptionsvorgang statt. Genau wie bei der Absorption muß der Lichtstrahl die entsprechende Wellenlänge besitzen, wobei jedoch ein gewisser Bereich zulässig ist. Das bedeutet, daß für ein gegebenes Material die Inversionsbedingung nur für bestimmte Wellenlängenbereiche zu erfüllen ist. Dieser Wellenlängenbereich wird Gain-Bereich genannt.

Der Resonator sorgt einerseits dafür, daß der Lichtstrahl immer wieder das Material durchstrahlt, so daß die Intensität immer mehr anwächst, bis sie schließlich durch Verluste und Sättigungseffekte eine Maximalintensität erreicht. Darüberhinaus erzwingt der Resonator, daß dies nur für Licht mit bestimmten Wellenlängen möglich ist. Diese Wellenlängen sind die Moden des Resonators. Ihre Linienbreite ist wesentlich schmäler als der Gain-Bereich. Für Diodenlaser [HEW 89], [KNE 91] werden hauptsächlich Fabry-Perot Resonatoren verwendet. Um zu erreichen, daß von einem Fabry Perot Laser einmodiges Licht emittiert wird, müssen unerwünschte Moden durch zusätzliche Maßnahmen unterdrückt werden. Aufgrund der niedrigen Stückzahlen für Laser im mittleren Infrarot (Bleisalzlasers) sind diese nur als "einfache" Fabry-Perot-Laser erhältlich. Eine Möglichkeit einmodiges Verhalten zu erreichen ist im Distributed Feed Back (DFB)-Laser verwirklicht [BOR 91]. Es gibt auch vertikal aufgebaute Laserdioden, sogenannte Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL). Sie können so konstruiert werden, daß monomodige Emission erreicht wird [GUL 98].

3.2 Wellenlängen

Die Wellenlänge der Lichtemission wird zum einen durch die Bauweise (Material/Resonator), zum anderen durch die Betriebsdaten (Strom/Temperatur) festgelegt.

Den größten Einfluß auf die Wellenlänge der Halbleiterlaser hat das Gain-Material. Mit Ausnahme der ersten funktionierenden Quantum Cascade Laser [BEL 99], [HIL

97] entspricht die Photonenergie der elektronischen Bandlücke des verwendeten Halbleitermaterials. Einen Überblick gibt [WER 98]. Demzufolge sind derzeit für den Wellenlängenbereich vom UV-Licht bis ins mittlere Infrarot (MIR) Laserdioden herstellbar. Allgemein handelt es sich um ternäre oder quaternäre Halbleiter. Daher kann durch gezielte Änderung der Materialzusammensetzung die Bandlücke in gewissen Grenzen maßgeschneidert werden. Es sind vor allem zwei große Gruppen zu unterscheiden, zum einen die III-V Halbleiter wie z.B. InGaAsP und zum anderen IV-VI Halbleiter, welche ausschließlich durch Blei-Chalkogenid Verbindungen wie z.B. PbSnTe gebildet werden. Letztere werden oft als Blei-Salz Laser bezeichnet. Die III-V Laser decken den Bereich von 0,4 bis 4 μ m ab, während IV-VI Laser von 3 bis 30 μ m arbeiten. Weiterhin existiert eine wichtige Grenze in der Wellenlänge oberhalb von ca. 3 μ m, wo eine starke Kühlung der Laser z.B. mit flüssigem Stickstoff notwendig wird, da diese oberhalb 77K keinen Dauerbetrieb erlauben. Etwa unterhalb von 2 μ m ist dagegen auch bei Raumtemperatur ein Dauerbetrieb möglich.

Ist die Bandlücke des Materials gegeben, liegt also der Gain-Bereich fest, in dem prinzipiell Laser-Emission möglich ist. Für einen Laser mit 1,5 μ m Wellenlänge ist eine Variation von ca. 100 nm möglich [STR 00]. Durch die Wahl des Resonators kann nun in diesem Bereich die gewünschte Wellenlänge selektiert werden. Im Interesse eines möglichst guten Wirkungsgrades wird jedoch vorzugsweise das Maximum des Gain-Profiles gewählt.

Die Resonanzfrequenz des Resonators hängt zudem außer von Geometrie und Material von der Temperatur ab, da der Brechungsindex temperaturabhängig ist. Die Temperatur des Lasers ergibt sich aus seiner Umgebungstemperatur und zusätzlich durch die Erwärmung durch elektrische Verluste beim Betrieb. Das bedeutet für den Betreiber, daß er anhand des Betriebsstromes und der Lasertemperatur auf die emittierte Wellenlänge Einfluß nehmen kann. Dieser Einfluß ist jedoch relativ klein. In Tabelle 2-9 werden die Abstimmraten für verschiedene NIR-Laser verglichen. Es fällt auf, daß die maximale Wellenlängenänderung relativ gering ist. Dies ist ein entscheidender Grund für die Schwierigkeiten, Laserdioden mit einer bestimmten Wellenlänge zu beschaffen. Um den für die Gassensorik interessanten NIR- Bereich von 0,7 μ m bis 2,0 μ m abzudecken, müssten über 130 verschiedene Laserdioden

hergestellt werden, da im Durchschnitt 10nm Abstimmmöglichkeit besteht. Dabei würde man aber immer noch in Kauf nehmen, die Laser an der Grenze ihrer Betriebsdaten zu betreiben, wo sie nicht mehr optimal funktionieren. Um dies zu vermeiden, wären also mindestens 250 verschiedene Dioden erforderlich!

Laser	Wellenlänge λ (nm)	Temperaturkoeffizient der Wellenlänge $\Delta\lambda/\Delta T$ (nm/ $^{\circ}$ C)	Stromkoeffizient der Wellenlänge $\Delta\lambda/\Delta I$ (nm/mA)	Maximaler Abstimmstrom ΔI_{max} (mA) ca.:	Maximale Wellenlängenänderung (bei $\Delta T=100^{\circ}$ C und $\Delta I=\Delta I_{max}$) $\Delta\lambda_{max}$ ca.:	Maximale relative Wellenlängenänderung $\Delta\lambda_{max}/\Delta\lambda$ ca.:
DFB ¹	1577	$9,9 \cdot 10^{-2}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	100	10,5	$6,8 \cdot 10^{-3}$
DFB ¹	760,5	$5,97 \cdot 10^{-2}$	$4,47 \cdot 10^{-3}$	100	6,4	$8,4 \cdot 10^{-3}$
VCSEL ¹	762,2	$5,0 \cdot 10^{-2}$	$1,62 \cdot 10^{-1}$	20	8,2	$1,1 \cdot 10^{-2}$
DFB ²	1305	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$1,6 \cdot 10^{-2}$	100	10	$7,6 \cdot 10^{-3}$
VCSEL ³	972	$5,0 \cdot 10^{-2}$	0,43	20	13,6	$1,4 \cdot 10^{-2}$

Tabelle 2-9: Strom und Temperaturabstimmung der Emissionswellenlänge von Laserdioden, ¹ [GOR 97], ² Eigene Messung, ³ [GUL 98]. Für ΔI_{max} wurden eigene Erfahrungswerte verwendet, um $\Delta\lambda_{max}$ und $\Delta\lambda_{max}/\Delta\lambda$ zu berechnen.

3.3 Fabry-Perot-Laser

Ein einfacher Fabry-Perot Laser ist in Abb. 2-25 dargestellt und erläutert. Die vertikalen Strukturen werden mit entsprechenden Methoden der Halbleiterfertigung auf Wafern hergestellt. Anschließend werden die Wafer in Streifen gesägt, so daß die Seitenflächen und Vorder und Rückseite entstehen. Wie in Abb. 2-25 gezeigt, bilden Vorder- und Rückseite die Spiegel eines Fabry-Perot Resonators. Da das Gain-Profil innerhalb von 100nm liegt, und der FSR des Fabry-Perot Resonators typischerweise einige nm beträgt, kommen für den Laserbetrieb mehrere Resonatormoden gleichzeitig in Frage. Dabei schwingen bevorzugt eine oder mehrere Moden an, die im Maximum

des Gain-Profiles liegen. Das bedeutet, daß der Laser mehrmodig arbeitet. In der Spektroskopie ist dies unerwünscht, da nur ein Teil des Lichtes die Frequenz der Absorptionslinie des Zielgases trifft. Dennoch kann eine Messung durchgeführt werden [LAR 97]. Bei Bleisalzlasern kann man erreichen, daß für bestimmte Betriebsbereiche nahezu einmodiger Betrieb möglich ist, da hier die FSR so groß ist, daß die Nachbarmoden zu weit abseits des Gain-Maximums liegen. Wird der beispielsweise der Strom erhöht, so gelangt eine Nachbarmode ins Gain-Maximum und schwingt an. Am Übergang von einer Mode zur nächsten zeigt das emittierte Licht starkes Intensitätsrauschen [WER 98].

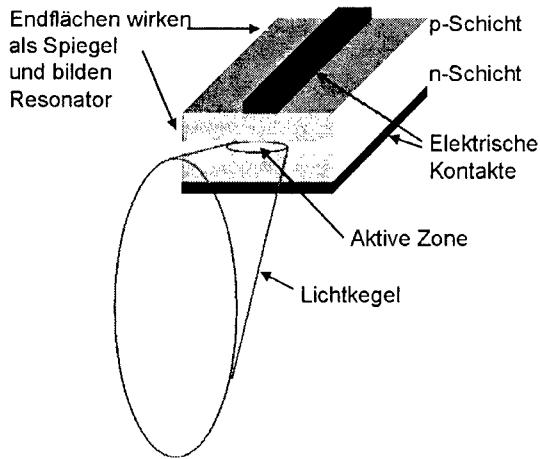


Abb. 2-25: Fabry-Perot Laser: Die aktive Zone ist definiert durch die Dicke der aktiven Schicht und die Breite des darüber liegenden Kontaktes. Der Resonator entsteht durch die teilverspiegelte Vorder- und Rückseite. Lichtaustritt erfolgt gewöhnlich an der Vorderseite und an der Rückseite (nicht dargestellt). Aufgrund von Beugung am Austritt ist das Licht außerhalb des Lasers nicht parallel, sondern divergent. Der Aufbau ist stark vereinfacht dargestellt.

3.4 DFB-Laser (Distributed Feed Back Laser)

Der DFB Laser ist ähnlich wie der Fabry-Perot Laser aufgebaut. Der Resonator wird jedoch nicht durch die Verspiegelung von Vorder- und Rückseite als Fabry-Perot

gebildet. Als Resonator ist an der aktiven Zone ein optisches Gitter eingebaut, welches nur mehr für die eine Wellenlänge, die der Gitterperiode entspricht, ausreichende Transmission durch die Laserdiode erlaubt. Um Fabry-Perot Resonanzen auszuschließen ist die Austrittsseite der Laserdiode entspiegelt. Dadurch wird im gesamten Betriebsbereich eine ausgezeichnete Unterdrückung der Nebenmoden von 50dB erreicht [BOR 91].

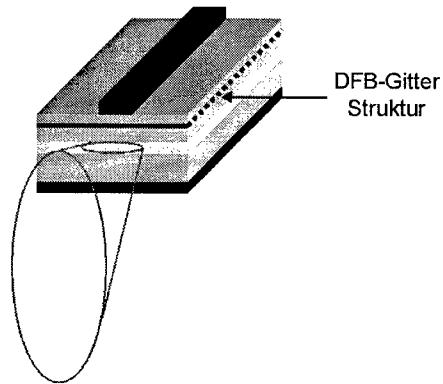


Abb. 2-26: DFB-Laser: Ein Fabry-Perot Laser (vgl. Abb. 2-25) wird durch Einbringen eines optischen Gitters modifiziert. Dadurch werden Nebenmoden unterdrückt.

3.5 VCSL-Laser

Eine neuere Bauweise für Halbleiterlaser verwendet sogenannte Bragg-Resonatoren. Es handelt sich dabei um einige abwechselnd aufgewachsene $\lambda/4$ Schichten von zwei Materialien mit verschiedenen Brechungsindices. Damit ist es möglich eine vertikale Laserstruktur auf dem Halbleitersubstrat zu erzeugen. Man erhält Laser, die vertikal emittieren (Abb. 2-27). Das sorgfältige Zersägen ist für die Laserfunktion nicht notwendig und ein anschließendes Verspiegeln entfällt. Daher können die so gefertigten Laser preiswerter gefertigt werden, als die Fabry-Perot Laser. Anders als beim Fabry-Perot Resonator ist in vertikaler Richtung nur eine Resonanzwellenlänge möglich. Ab einer bestimmten Fenstergröße sind aber unterschiedliche transversale Moden möglich [GUL 98].

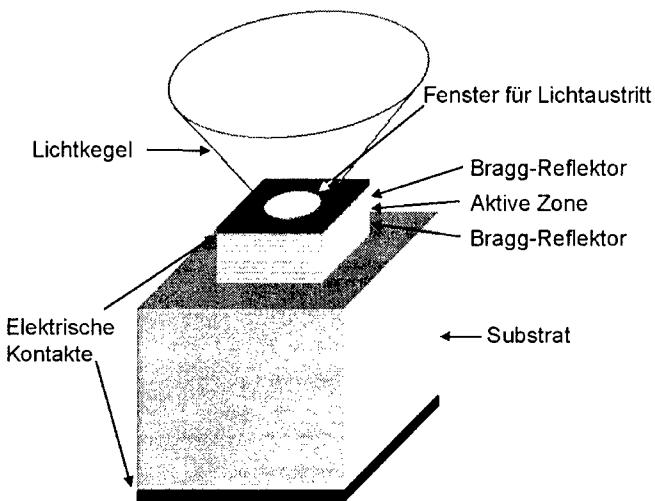


Abb. 2-27: Vertical Cavity Surface Emitting Laser (VCSEL): Im Gegensatz zu anderen Halbleiterlaser wird der Resonator durch Bragg-Reflektoren gebildet. Auch hier wird divergentes Licht emittiert, durch die kreisrunde Form des Austrittsfensters ist der Lichtkegel rotationssymmetrisch.

Bewertung:

Anhand der beschriebenen Merkmale der Gasabsorption und der Laserdioden wird die Eignung der unterschiedlichen Lichtquellen in den entscheidenden Kriterien bewertet. Die notwendige kryostatischen Kühlung z.B. mit flüssigem Stickstoff macht einen Einsatz der IV-VI Laser für ein preiswertes Sensorsystem unmöglich. Aufgrund der kritischer Stabilität der Eigenschaften, wie Modenverschiebung und Verschlechterung des Wirkungsgrades über längere Betriebsdauern [WER 98], ist geschultes Personal nötig, um Spektrometer mit Bleisalzlasern im MIR dauerhaft zu betreiben. Trotz der Verbesserungsmöglichkeiten dieser Eigenschaften [SCH 98] bleiben daher Systeme mit Bleisalzlasern für Anwendungen vorbehalten, bei denen im NIR das Zielgas nicht oder zu schwach absorbiert und der Aufwand nicht gescheut wird. Es bleibt abzuwarten ob sich durch die Quantum Cascade Laser der MIR-Bereich der spektroskopischen Gassensorik mit Halbleiterlasern erschließt.

Im NIR-Bereich ist dagegen eine kostengünstige Lösung realisierbar, weil die Temperierung des Lasers mit Peltierelementen wartungsfrei und preiswert möglich ist. Es sind zwar einfache Fabry-Perot Laser verwendbar, aber mit monomodigen Lasern lassen sich mit weniger Aufwand bessere oder mindestens gleichwertige Ergebnisse erzielen.

LASER	MIR-Fabry-Perot 2-30µm (Bleisalz)	NIR-Fabry-Perot 0,8-2µm	DFB 0,8-2µm	VCSEL 0,8-2µm
Sensitivität der Gasabsorption	++	-/0	0	0
Selektivität	0	0	+	+
Stabilität der Eigenschaften	-	++	++	++
Herstellungs-aufwand	++	++	0	+
Betriebs-aufwand durch Kühlung	--	0	0	0
Sensorik-Eignung	NEIN	BEDINGT	JA	JA

Tabelle 2-10: Kriterien für den Einsatz unterschiedlicher Laserdioden in einem wartungsfreien, möglichst preiswerten Sensorsystem. (++:sehr gut; +:gut; 0:befriedigend; -:schlecht; --:sehr schlecht;)

Beschreibung der verwendeten Siemens-Laserdioden

In der vorliegenden Arbeit wurden bei Siemens entwickelte DFB-Laserdioden verwendet. Diese waren im gleichen TO-Gehäuse mit integrierter Linse wie die kommerziell erhältlichen Dioden für die Nachrichtentechnik [SIE 95] eingebaut. Die erste Diode zur Methanmessung war als einzige Ausnahme auf einem Laborträger aufgebaut.

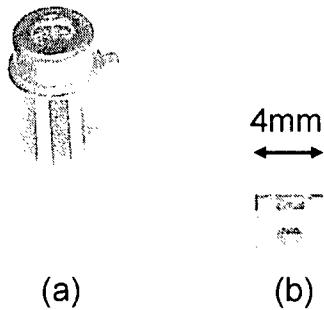


Abb. 2-28: Gehäuseformen der verwendeten Laserdioden. (a) Hermetisch dichtes Gehäuse für kommerziell erhältliche Dioden mit eingebauter Linse und Schutzfenster. (b) Laborträger, die Diode befindet sich zwischen den weißen Klötzchen. (Größe der Laserdiode ca. 300 x 250 x 150 μm^3)

IV Techniken der Absorptionsmessung

Die Absorptionsmessung mit Laserdioden kennt mehrere hochsensitive Meßverfahren. Sie werden von [WER 98] und [GRI 92] zusammengefaßt. Die eigentliche Meßgröße ist nicht die Absorption, sondern sind immer Transmission oder auch Transmissionsänderungen. Dies ist ein grundsätzliches Problem, denn in Konkurrenz mit der Absorption wird die Transmission auch durch störende Nebeneffekte beeinflußt, die letztlich die Auflösungsgrenze für die Absorptionsbestimmung festlegen.

Zur Bestimmung der Absorption haben sich verschiedene Methoden etabliert. Im allgemeinen steigt der Aufwand mit der gewünschten Sensitivität.

4.1 Direkte Transmissionsmessung

Messung an einem Punkt

Wie beschrieben, lässt sich die Wellenlänge des Laserlichtes durch Änderung der Lasertemperatur verändern. Dadurch ist es möglich den Laser auf die Wellenlänge λ_0 einer Absorptionslinie abzustimmen. Aus der Transmission kann mit Hilfe des Lambert-Beer Gesetzes (Glg. 2-5) $c = -\frac{1}{\alpha(\lambda_0) \cdot x} \cdot \ln \frac{I(\lambda_0)}{I_0} = -\frac{1}{\alpha(\lambda_0) \cdot x} \cdot \ln(T)$ direkt die Gaskonzentration bestimmt werden.

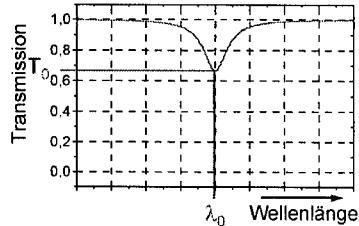


Abb. 2-29: Direkte Messung bei einer Wellenlänge λ_0

Diese Methode ist auf Transmissionswerte zwischen 0,5% und 99,5% beschränkt [THO 96]. Außerhalb dieser Grenzen ist sie aufgrund von Rauschereffekten sowie Langzeit-Schwankungen der Grundtransmission der Anordnung zu ungenau. Es müssen Maßnahmen zur Stabilisierung der Laserwellenlänge getroffen werden, damit λ_0 exakt eingehalten wird. Der Vorteil ist eine völlig verzögerungsfreie Messung von Konzentrationsänderungen im Meßstrahl, wodurch zum Beispiel die Reaktionskinetik in Stoßwellenrohren messbar ist [THO 96]. Für die Gasdetektion im NIR sind jedoch meistens wesentlich kleinere Absorptionswerte A ($A=1-T$) zu detektieren, so daß andere Methoden zum Einsatz kommen.

Zweipunkt Methode (Differenz-Spektroskopie)

Durch die Messung der Transmission bei zwei Wellenlängen λ_0 und λ_1 hat man zwei Gleichungen für die Konzentration c . Damit kann die Grundintensität I_0 eliminiert

$$\text{werden und man erhält } c = -\frac{1}{(\alpha(\lambda_0) - \alpha(\lambda_1)) \cdot x} \cdot \ln \frac{I(\lambda_0)}{I(\lambda_1)} = -\frac{1}{(\alpha(\lambda_0) - \alpha(\lambda_1)) \cdot x} \cdot \ln \left(\frac{T_0}{T_1} \right)$$

Das bedeutet, daß Schwankungen der Grundtransmission I_0 durch diese Art der Messung eliminiert werden, da die Grundtransmission neben der Absorptionswellenlänge bestimmt wird.

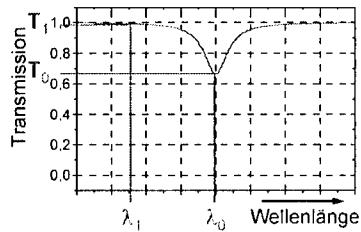


Abb. 2-30: Bestimmung der Absorption mit Differenzspektroskopie

Die Differenz-Spektroskopie ist daher in der allgemeinen Spektroskopie ein weitverbreitetes Meßverfahren. Im Falle der Laserdiodespektroskopie ergibt sich ein zweiter entscheidender Vorteil, da die Wellenlänge der Laserdiode durch Strommodulation sehr schnell geändert werden kann. Das Rauschen des Lasers bei niedriger Frequenz kann dadurch eliminiert werden. Zusätzlich kann die Messung in kurzer Zeit sehr oft wiederholt werden, um rein statistische Fehler durch Mittelwertbildung zu verkleinern. Auch bei diesem Verfahren muß die Wellenlänge λ_0 stabil gehalten werden. Dies ist leicht möglich, da bei der richtigen Einstellung das Signal maximal ist. Das Prinzip, bei mehr als einer Wellenlänge zu messen, ist grundlegend für alle hochauflösten Verfahren.

4.2 Baseline-Verfahren

Die Intensität des Laserlichtes hängt im allgemeinen von der Wellenlänge ab, weil die Wellenlänge durch Änderung von Gehäusetemperatur oder Laserstrom verändert wird. Beides wirkt sich auf die Intensität aus. Dies kann durch Hinzunehmen eines dritten

Meßpunktes berücksichtigt werden.

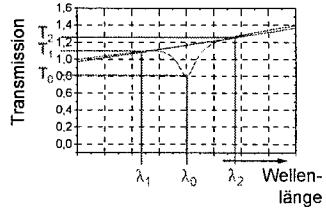


Abb. 2-31: Baseline-Verfahren um die Steigung der Laserkennlinie auszugleichen

Durch Verwendung des Mittelwertes aus T_1 und T_2 wird der Wert der Transmission an der Stelle λ_0 errechnet für den Fall, daß keine Absorption stattfindet. Die Konzentration des Zielgases ist dann:

$$c = -\frac{1}{\alpha(\lambda_0) \cdot x} \cdot \ln \frac{I(\lambda_0)}{\frac{1}{2}(I(\lambda_1) + I(\lambda_2))} = -\frac{1}{\alpha(\lambda_0) \cdot x} \cdot \ln T_0$$

4.3 Anpassung der Absorptionskurve

Beim Baselineverfahren muß die Wellenlänge für ein großes Signal ohnehin ausreichend verändert werden. Statt nur die beiden Endpunkte zu messen, kann man auch dazwischenliegende Punkte berücksichtigen. Mit computergesteuerter Meßwerterfassung ist dies technisch leicht realisierbar. Wenn man die Kurvenform kennt, stehen nun erheblich mehr Stützpunkte zur Verfügung, um die Höhe der Kurvenform anzupassen.

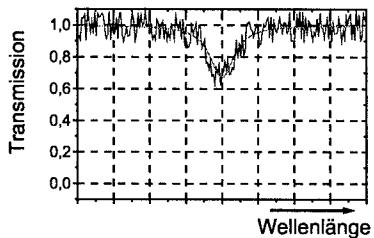


Abb. 2-32: Anpassung einer bekannten Absorptionskurve an ein verrauschtes Transmissionsignal.

Das Anpassen einer bekannten Kurve bietet zusätzlich die Möglichkeit weitere Parameter zu bestimmen wie z.B. Kurvenbreite FWHM. Damit können neben der Gaskonzentration noch weitere Informationen wie z.B. Gasdruck und Temperatur gewonnen werden.

4.4 Wavelength Modulation Spectroscopy (WMS)

Unter dem Namen der Wellenlängenmodulationsspektroskopie (WMS) ist in der Literatur das folgende Verfahren bekannt. Die Emissionswellenlänge des Lasers kann mit bis zu 100 KHz über den Laserstrom sinusförmig moduliert werden [WER 98]. Die emittierte Wellenlänge ist dann $\lambda = \lambda_0 + \delta \sin(\omega t)$.

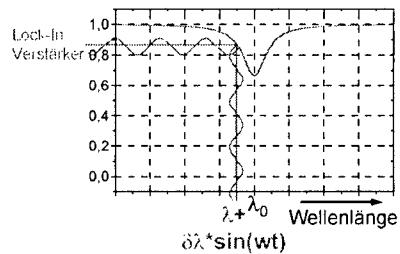


Abb. 2-33: Abtastung der Absorptionslinie mit sinusförmig modulierter Wellenlänge.

Die Amplitude des Transmissionssignals gibt die Steigung der Kurve bei der Wellenlänge λ wieder.

Die Konzentration kann dann aus der Amplitude der Transmissionsmodulation bestimmt werden:

$$c = \frac{1}{(\alpha(\lambda + \delta\lambda) - \alpha(\lambda - \delta\lambda)) \cdot x} \cdot \ln\left(\frac{T(\lambda + \delta\lambda)}{T(\lambda - \delta\lambda)}\right) \xrightarrow{\delta\lambda \ll FWHM} c = \frac{1}{2 \cdot \alpha'(\lambda) \cdot x} \cdot \ln\left(\frac{2 \cdot T'(\lambda)}{T(\lambda)}\right)$$

Für sehr kleine Modulationsamplituden ist das Signal proportional zur Ableitung der Transmissionskurve. Deshalb bezeichnet man die WMS auch als Derivativspektroskopie. Das Abtastsignal kann mit einem Lock-In Verstärker durch phasensensitive Detektion besonders rauscharm gewonnen werden. Die Lock-In-Detektion mit ganzzahligen Vielfachen der Modulationsfrequenz führt zur Detektion

höherer Ableitungen. Man spricht von 1f-Signal, 2f-Signal usw..

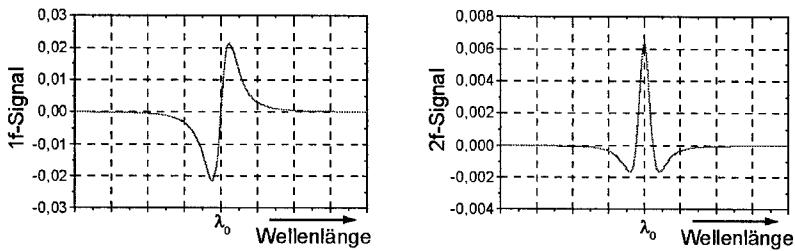


Abb. 2-34: 1f- und 2f-Signal in Abhängigkeit von der Grundwellenlänge λ

Je steiler die Absorptionslinie ist, desto größer ist die Steigung. Deshalb funktioniert die WMS besonders gut bei niedrigem Gasdruck, wenn die Linien nicht durch Druckverbreiterung abgeflacht sind. Auf diese Weise können Absorptionslinien, bis 10^{-6} der Gesamtintensität nachgewiesen werden.

4.5 Frequency Modulation Spectroscopy (FMS)

Die FMS ist verwandt mit der WMS. Auch hier wird mit verschiedenen Wellenlängen, die nahe beieinander liegen, die Steigung der Absorptionslinie abgetastet. Im Unterschied zur WMS wird nicht die Wellenlänge periodisch zwischen zwei Punkten moduliert. Aufgrund hochfrequenter Modulation mit der Frequenz f_m ($>100\text{MHz}$) des Laserstromes sendet der Laser Licht neben seiner Hauptfrequenz $f=1/c\cdot\lambda$ noch auf zwei Seitenbändern $f+f_m$ und $f-f_m$ aus.

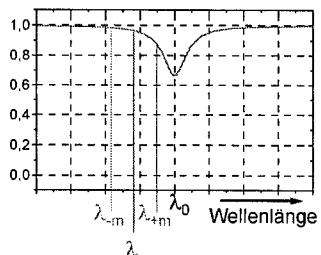


Abb. 2-35: Beim FMS-Verfahren liegen aufgrund hochfrequenter Modulation des Laserstromes Seitenbänder im Spektrum des Laserlichtes vor.

Der Detektor ist nicht in der Lage die Lichtfrequenzen aufzulösen. Er kann lediglich den Schwebungsfrequenzen der beiden Seitenbänder folgen. Ohne Absorption kompensieren sich am Detektor beide Seitenbänder. Wird dagegen eines der Seitenbänder absorbiert, wird die Kompensation gestört und die Frequenz f_m wird am Detektor gemessen. Die Amplitude A_{fm} von f_m ist proportional zur Differenz der Transmission bei $\lambda_{.m}$ und bei λ_{+m} , und wird analog zur Zweipunkt Spektroskopie ausgewertet

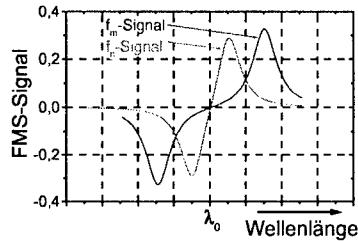


Abb. 2-36: One-Tone FMS-Signal bei verschiedenen Modulationsfrequenzen ($f_m=2*f_n$). Die Two-Tone Methode liefert als Signal (nicht abgebildet) die Differenz zweier solcher One-Tone Signale.

One Tone

Beim One-Tone FMS wird eine einzige Modulationsfrequenz eingesetzt, wie oben beschrieben. Der Detektor muß ausreichend schnell sein um diese Frequenz aufzulösen. Die Amplitude entspricht der Gaskonzentration

$$c = -\frac{1}{(\alpha(\lambda_{.m}) - \alpha(\lambda_{.m})) \cdot x} \cdot \ln \frac{I(A_{fm})}{I(\lambda)}$$

Two Tone

Beim Two-Tone FMS werden zwei Modulationsfrequenzen f_m und f_n abwechselnd eingesetzt [COO 87]. Beide Frequenzen wechseln mit der Frequenz f_w ab. Der Detektor muß dann vorteilhafterweise nur noch ausreichend schnell sein um die Wechsel-Frequenz f_w aufzulösen. Die Amplitude A_{fw} entspricht der Gaskonzentration

$$c = -\frac{1}{(\alpha(\lambda_{+m}) - \alpha(\lambda_{-m}) - \alpha(\lambda_{+n}) - \alpha(\lambda_{-n})) \cdot x} \cdot \ln \frac{I(A_{fm}) - I(A_{fn})}{I(\lambda)}$$

Mit der FMS können die kleinsten Absorptionen in der Spektroskopie gemessen werden. Die besten erreichbaren Werte sind 10^{-8} ·Transmission bei Messungen an nicht druckverbreiterten Linien [BOM 92], [SIL 92]. Der Aufwand ist jedoch auch am größten und oft wird die Auflösung nicht durch das Meßverfahren, sondern durch die Qualität des optischen Aufbaues begrenzt. Daher werden in kommerziellen Gasdetektoren WMS-Verfahren bevorzugt. Auch die FMS arbeitet schlechter, wenn Linien mit Druckverbreiterung gemessen werden sollen.

V Anforderungen an Meß- und Spürgeräte gegenüber Analysegeräten

Die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit ist es, die großen Vorteile der Absorptionsspektroskopie mit Laserdioden (TDLAS Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy) für breitere Anwendungsfelder in der Sensorik zu erschließen. Aufgrund des physikalischen Meßprinzipes ist eine selektive Gasdetektion über einen Konzentrationsbereich von der Nachweisgrenze bis hin zu 100% Konzentration erreichbar. Beispielsweise konnte im Rahmen dieser Arbeit ein Sensorsystem mit einem Meßbereich von 20ppm bis 100% Methan realisiert werden.

Bisherige Anwendungen der Diodenlaserspektrometrie

Die Leistungsfähigkeit der TDLAS ist bereits vielfach gezeigt. Bekannt sind vor allem die Untersuchungen von Spurengasen für den Umweltschutz in der bodennahen Luft [GRA 91], [KLE 93] aber auch die Erforschung der Atmosphäre mit Flugzeug [SIL 94] und Raketenflügen [LÜB 98]. Es besteht die Möglichkeit sehr schnell zu messen, indem der Laserstrahl direkt durch die zu untersuchenden Gase gelenkt wird. Die zeitliche Auflösung des Verfahrens ist praktisch unbegrenzt, so daß während einer Messung die Gasbewegungen als "eingefroren" angesehen werden können. Damit kann das Abgas vorbeifahrender Autos berührungslos auf unzulässige Schadstoffkonzentrationen untersucht werden [KAS 97]. Von [LOU 97] wurden schnelle Abgasmessungen an Verbrennungsmotoren durchgeführt. In Müllverbren-

nungsanlagen wurden verschiedene Gaskomponenten, wie O₂, H₂O und CO₂ von [BJO 98], [WAL 98] und [EBC 98] direkt im Kamin quantifiziert.

Kommerzielle Anbieter und Marktsituation

Mehrere kommerzielle Anbieter sind inzwischen mit TDLAS Geräten auf dem Markt [BJO 98], [FRI 98], [MAC 98], [SAA 95], [WAL 98]. Alle sind für den industriellen Einsatz konstruiert und teilweise mit unterschiedlichen Meßköpfen für verschiedene Aufgaben erhältlich. Sie eignen sich zur Überwachung chemischer Anlagen auf Lecks, indem der Meßstrahl entlang einer Linie bis typ. 200m neben der Anlage positioniert wird. Sobald eine Schadstoffwolke den Laserstrahl durchkreuzt, wird sie detektiert. Genauso sind Anwendungen als Punktsonde möglich, oft in Verbindung mit Mehrwegzellen. Der Laserstrahl wird dazu in das Gas eingebracht, oder das Gas wird mit einer Pumpe in eine Meßzelle gesaugt. Eingesetzt werden NIR-Laserdioden und Lock-In Technik. Die Geräte besitzen ein Steuergerät, welches entweder die Laserdiode enthält und mit Lichtleitfasern mit den Sensorköpfen verbunden ist, oder mit Sensorköpfen, in denen die Laserdiode enthalten ist. Die Steuergeräte können oft mehrere Sensorköpfe gleichzeitig steuern. Für medizinische Anwendung wurde von [OXY 97] ein Sauerstoff-Meßgerät vorgestellt, welches im Gegensatz zu den oben genannten Geräten kompakt und tragbar ist. Erhältlich ist eine Version als Meßgerät mit Display, die als Stand-alone Gerät betrieben werden kann, und eine OEM-Version zum Einbau in medizinische Systeme.

Von M. Zöchbauer [ZÖH 98] wurde 1998 eine Marktanalyse veröffentlicht, die den Bedarf an Laserdioden-basierenden Meßsystemen für die industrielle Gasanalyse und die Medizintechnik abschätzt. Ausgehend von einem weltweiten Markt von 2 Milliarden DM für prozeßanalytische Geräte und Systeme [nach Frost&Sullivan: World Process Analytical Instruments, Report 1996] werden 10% für optische Geräte und davon 1/5 für optische Geräte mit Laserdioden gefolgt. Dies wären 4000 Geräte bei einem Gerätelpreis von 10000 DM. Mit Medizinanwendungen ca. 10000 Geräte pro Jahr. In den 10000 Geräten sind verschiedene Gase enthalten, für die jeweils andere Wellenlängen erforderlich sind. Dies sind für die Laserdiodenhersteller keine Stückzahlen, für die sich die Anfertigung von Laserdioden mit spezifischer

Wellenlänge lohnt. Die Hersteller von Laserdiodespektrometern sind daher auf Laser angewiesen, die für andere Märkte produziert sind und sich eher zufällig für bestimmte Absorptionslinien abstimmen lassen. Die Marktanalyse von [ZÖH 98] stützt sich auf die Zahlen des bestehenden Marktes. Es wird nicht untersucht, welche Märkte aufgrund der neuen Eigenschaften von Laserdiodespektrometern entstehen könnten. Laserdiodespektrometer besitzen darüberhinaus noch ein extremes Einsparpotential, da der finanzielle Aufwand für Elektronik und Optik sehr gering gehalten werden kann, wie die vorliegende Arbeit zeigt. Der Herstellungsaufwand ist beispielsweise vergleichbar mit CD-Spielern. Im Vergleich dazu können herkömmliche Spektrometer, z.B. FTIR-Spektrometer in Zukunft nicht wesentlich preiswerter werden.

Neuartige Einsatzmöglichkeiten für Laserdiodespektrometer als optischer Gassensor

Die existierenden laseroptischen Meßsysteme besitzen bereits hervorragende Eigenschaften, sind aber sehr aufwendig aufgebaut. Das Meßprinzip eignet sich jedoch zur Vereinfachung und Miniaturisierung. Wenn es gelingt, die sehr gute Selektivität Sensitivität und Stabilität beizubehalten entsteht eine neue Kategorie der Gassensoren. Dadurch erschließen sich Anwendungsbereiche, in denen Analysegeräte zu schwer und zu teuer und bisher übliche Gassensoren unzureichend sind. Dies ist die Überwachung toxischer oder explosiver Gase mit tragbaren (handhold) Meßgeräten.

Kapitel 3 Experimentelle Realisierung

I PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

1.1 Aufbau des Meßplatzes

Der Aufbau des Meßplatzes sollte es ermöglichen, sowohl den Laser mit konstanter Temperatur zu betreiben und den Strom zu variieren, als auch mit konstantem Strom unter Temperaturvariation zu arbeiten. Dazu diente ein Lasersteuergerät mit Temperaturregelung und IEEE-Bus der Firma Profile. Der Photostrom wurde mittels eines Strom-Spannungs-Verstärkers in eine Spannung überführt und mit einem Digitalmultimeter (DMM) von Keithley mit IEEE-Schnittstelle ausgelesen. Somit konnten alle Funktionen mittels eines PC mit IEEE-Karte kontrolliert werden. Dazu diente die Software Delphi von Borland, welche die Erstellung von Pascal-Programmen mit graphischer Benutzeroberfläche gestattet, ähnlich wie Visual Basic. Allerdings liegt im Gegensatz zu Visual-Basic nach dem Compilieren ein selbständig ausführbares Programm (.exe Datei) vor, welches ohne weitere Hilfs- oder Interpreterprogramme lauffähig ist. Das heißt, daß das Programm auch auf Rechnern läuft, auf denen Delphi nicht installiert ist. Abb. 3-1 zeigt einen typischen Aufbau. Der Aufbau der Optik erfolgte auf einem Schienensystem der Firma PI, welches auf einem Block aus zusammengesetzten Aluminium-Lochrasterplatten befestigt wurde. Als einfache aber ausreichende Maßnahme gegen Vibrationen, lagert die Anordnung auf 50mm Schaumstoff auf einem gewöhnlichen Tisch. Das Foto Abb. 3-3 zeigt den minimalen Aufbau einer solchen Optik. Da der Laser stark divergentes Licht emittiert, ist mindestens eine Linse an der Laserdiode nötig, die das Licht auf die Photodiode abbildet. Zur Justage der Optik muß entweder der Laser oder die Linse einstellbar sein. Dazu ist hier die Linse in X-Y-Z- Richtung einstellbar. Für Messungen verschiedener Gaszusammensetzungen benötigt man zusätzlich eine Küvette. Soll die Abbildung über eine längere Entfernung erfolgen wird eine zweite Linse vor der Photodiode sinnvoll, da sonst keine genaue Justage möglich ist. Die zweite Linse sorgt dafür, daß alles Licht, das aus der Richtung der Laserdiode auf sie trifft, in die Photodiode

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

gelangt. Da die Linse eine wesentlich größere Fläche hat als die Photodiode, ist sie entsprechend leichter zu treffen.

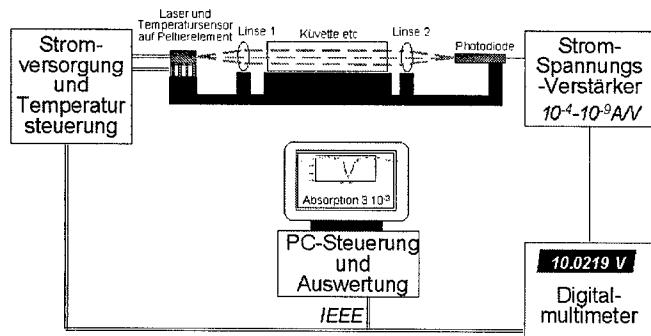


Abb. 3-1: Schematischer Aufbau des PC-gesteuerten Laserdiodenspektrometers. Der Aufbau der Optik auf dem Foto entspricht dem Aufbau im Schema ohne Linse2 und Küvette. Durch die Linse 1, die in X-Y-Z-Position feineinstellbar ist, wird die gesamte Optik justiert. Mit dem PC werden die Betriebsparameter der Laserdiode gesteuert und der zugehörige Strom der Photodiode erfaßt.

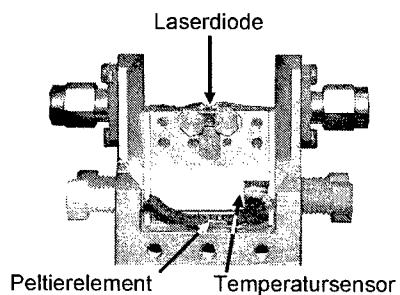


Abb. 3-2: Temperaturregelbarer Laserhalter für Laboraufbauten

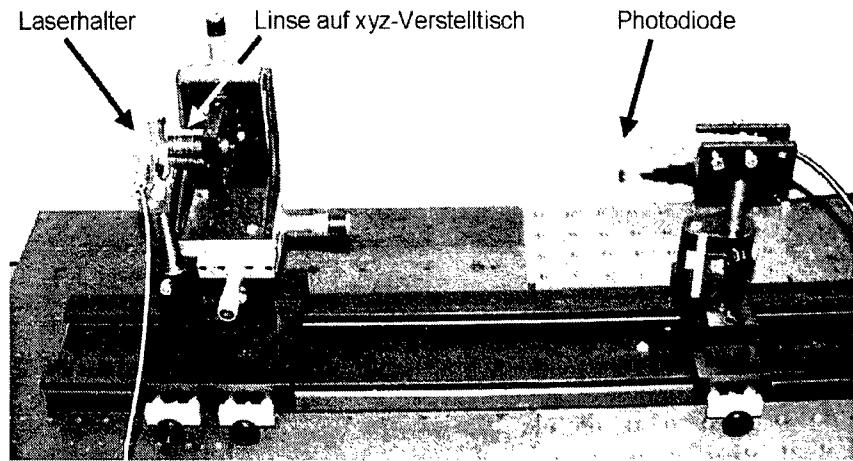


Abb. 3-3: Foto eines einfachen Aufbaues zur Absorptionsmessung an Luft. Der Laser sitzt links auf einem thermostatisierten Träger. Eine in x-, y- und z-Richtung einstellbare Sammellinse bildet das Licht auf die Photodiode rechts ab.

1.2 Messungen mit Temperaturdurchstimmung

Die ersten Messungen wurden mit einer 1300 nm Standard-DFB-Laserdiode durchgeführt, um den Aufbau zu testen und mögliche Störquellen zu identifizieren. Zusätzlich war es möglich eine Absorptionslinie bei 1308 nm zu messen, welche durch die Luftfeuchte, also durch Rotations-Schwingungs-Übergänge des H₂O-Moleküls hervorgerufen wird. Die Versuche wurden mit einem konstantem Strom der Laserdiode von 50mA durchgeführt und die Temperatur des Laserdiodenhalters variiert. Mit dieser Konfiguration wurden verschiedene optische Bedingungen vermessen mit einer Weglänge von zunächst 45 cm. Aus einer Messung der

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

Wellenlänge mit einem Spektrum-Analyizer¹² ist bekannt, daß bei 50 mA und 25°C der Laser mit einer Wellenlänge von $1308,05 \pm 0,2$ nm emittiert.

Programm

Begonnen wurde mit einem einfachen Programm zur Steuerung des Meßzyklus, welches sämtliche Messwerte in eine ASCII-Datei ausgibt. Abb. 3-4 zeigt das Flußdiagramm des Meßprogrammes. Die Variation der Laserwellenlänge ist sowohl durch Änderung des Laserstromes, als auch durch Änderung der Lasertemperatur möglich.

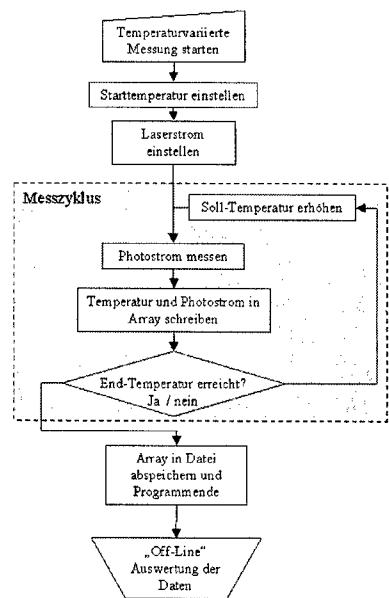


Abb. 3-4: Flußdiagramm des PC-Programmes zur Absorptionsmessung mit Temperaturabstimmung des Lasers, mit dem die Arbeiten begonnen wurden.

¹² Hewlett-Packard HP 70951 A, absolute Genauigkeit laut Spezifikation 0,2 nm, (+0,8 nm Offset laut Eichmessung Dr. Heise Siemens Neuperlach)

Die ersten Versuche wurden mit konstantem Laserstrom und einer mit der Zeit steigenden Lasertemperatur durchgeführt. Dies hat den Vorteil, daß ein größerer Wellenlängenbereich zugänglich ist, so daß Absorptionslinien schneller aufgefunden werden. Nachteilig ist, daß die Temperatur nur relativ langsam verstellt werden kann, da der Laserträger eine recht hohe thermische Masse besitzt. Ein Meßzyklus dauert damit eine bis zu mehreren Minuten. Ist eine Absorptionslinie gefunden, wird daher besser der Laserstrom moduliert und die Temperatur konstant gehalten.

Messung der Temperaturabhängigkeit der Laserwellenlänge mit Hilfe des Fabry-Perot Effektes

Zunächst sollte der Einfluß der Lasertemperatur auf die Laserwellenlänge gemessen werden. Dazu wurde eine Glasplatte in den Strahlengang eingebracht und eine Messung, wie beschrieben, durchgeführt. Anhand dieser Messung soll ausführlich die Signalverarbeitung beschrieben werden. Ausgangspunkt sind die aus der Messung stammenden Rohdaten, also die Beziehung zwischen dem gemessenen Photostrom und der Temperatur des Laserdiodenhalters.

Die Darstellung der gemessenen Kurve und ihre Auswertung erfolgt nun mit gängigen Programmen zur Kurvenanpassung, in diesem Fall Origin von der Firma Microcal. An die gemessene Kurve wird zunächst ein Polynom zweiten Grades angepasst. Abb. 3-5 zeigt die beiden Kurven.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

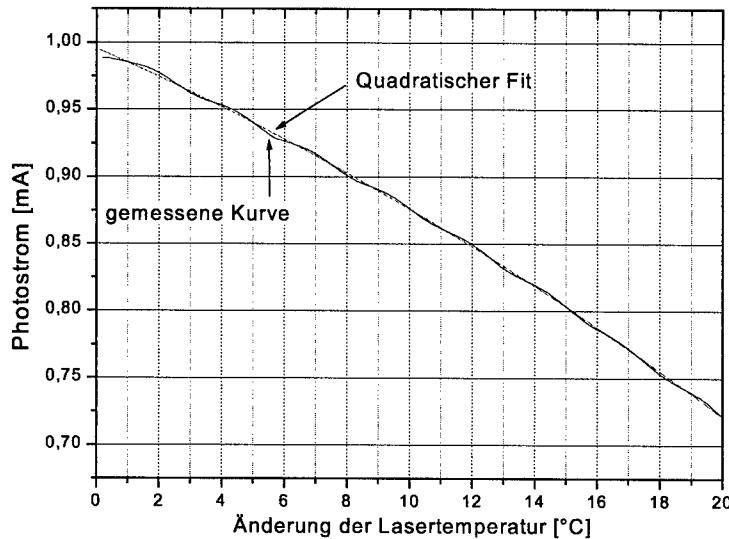


Abb. 3-5 Ergebnis der Transmissionsmessung an einer 3mm dicken Glasplatte in Abhängigkeit von der Lasertemperatur zwischen 20°C und 40°C. Da das Laserlicht mit der Lasertemperatur nicht nur seine Wellenlänge, sondern auch die Intensität ändert, nimmt der Photostrom stetig ab. An die gemessene Kurve, die den Fabry-Perot Effekt aufweist, ist eine quadratische Funktion angepaßt.

Nun wird der Quotient aus der Meßkurve und dem Polynom gebildet und dadurch die Messung auf eins normiert. Das Ergebnis und die Fouriertransformierte des Ergebnisses zeigt Abb. 3-6 . Man erhält eine sinusförmige Kurve wegen der Fabry-Perot Modulation. Die Periodenlänge der Sinuskurve entspricht nach (Glg. 2-20) einer Änderung der Wellenlänge um $\Delta\lambda = \frac{\lambda^2}{2nd}$. Somit läßt sich ermitteln, welche Temperaturänderung ΔT des Lasers zu welcher Wellenlängenänderung $\Delta\lambda$ führt. Die Ermittlung von ΔT ist durch schnelle Fourier-Transformation (Fast Fourier Transformation: FFT) der Meßkurve Abb. 3-6 möglich. Die FFT liefert für jede in der Kurve enthaltene Frequenz die Amplitude. Bei der Frequenz der Sinuskurve ist die Amplitude am größten. Allerdings hat die Frequenz nicht die Einheit [1/t], mit

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung

t =Zeiteinheit, sondern $[1/T]$ mit T =Temperatureinheit. Also eine temperaturbezogene Frequenz der Sinuskurve. Sie ist $0.39/^\circ\text{C}$. Dies bedeutet, daß sich eine Periode mit jeder Temperaturerhöhung um $2,56/^\circ\text{C}$ wiederholt. Die Abstimmrate AR des Lasers ist daher:

$$AR = \frac{\Delta\lambda}{\Delta T} = \frac{\frac{\lambda^2}{2nd}}{\Delta T} = \frac{\frac{1308\text{nm}^2}{2 \cdot 1,4 \cdot 3\text{mm}}}{2,56/^\circ\text{C}} = 0,08\text{nm}/^\circ\text{C}$$

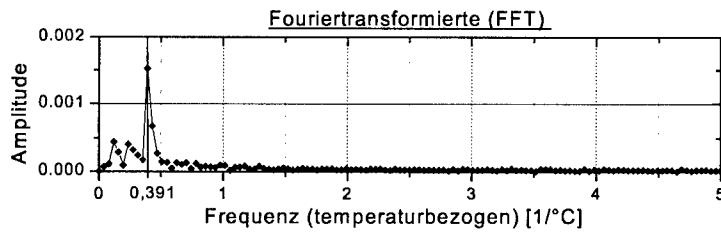
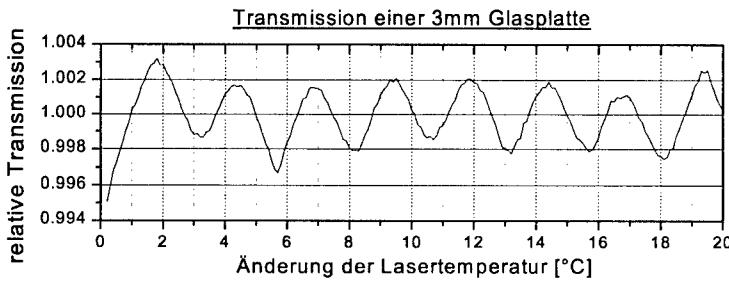


Abb. 3-6 Normiertes Ergebnis der Transmissionsmessung an einer Glasplatte nach Abb. 3-5 und FFT der Kurve. Der Peak in der FFT gibt die Wiederholfrequenz und Amplitude der Interferenzerscheinung an.

Die FFT liefert hierbei eine Genauigkeit von 5%. Die Genauigkeit ergibt sich durch das diskontinuierliche Ergebnis der FFT und dem Abstand benachbarter Punkte. Für

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

höhere Modulationsfrequenzen steigt diese Genauigkeit jedoch an. Sowohl dann, als auch wenn mehrere Frequenzen vorhanden sind, so daß das Zählen der jeweiligen Perioden im Zeitraum sehr schwierig wird, ist die FFT im Vorteil.

Alternativ kann in diesem Fall ΔT auch direkt aus Abb. 3-6 durch Messung der Länge von 6 Perioden der Wert ermittelt werden und man erhält dann $2,47^\circ\text{C}$, mit einer geschätzten Genauigkeit von besser als 2%. Nach (Glg. 2-20) läßt sich nun ebenso die Änderung der Wellenlänge pro Periode ermitteln und man erhält die Abstimmrate $AR=0,082 \text{ nm}/^\circ\text{C}$. Allerdings ist der genaue Brechungsindex der Glasplatte bei 1308nm nicht bekannt, es wurde der im sichtbaren gültige Brechungsindex für Quarzglas von 1.4 zugrundegelegt. Zur Ermittlung der Abstimmrate kann statt der dicken Glasplatte vorteilhafterweise ein luftgefüllter Resonator eingesetzt werden, so daß mit Brechungsindex 1 gemessen werden kann. In einer vergleichenden Messung kann der Brechungsindex von Quarzglas dann ermittelt werden.

Auf eine genaue Messung der Abstimmrate mit Hilfe von Fabry-Perot Resonanzen wurde hier jedoch verzichtet. Denn eine genaue Messung mit einem HP-Spectrum-Analyzer ergab einen Wert von 0.084 nm/K . Auf eine genau senkrechte Ausrichtung der Glasplatte und einen parallelen Laserstrahl war kein Wert gelegt worden. Daher erreicht der Fabry-Perot-Effekt deutlich weniger als seine maximale Stärke von ca. 16% des einfallenden Lichtes. Die gezeigte Transmissionsmessung zeigt jedoch das gleichmäßige Abstimmen der Wellenlänge durch Temperaturveränderung ohne Modensprünge und dient als Beispiel für die Auswirkung von Interferenzen und ihre Analyse durch Fouriertransformation.

Wird die Messung ohne die Glasplatte durchgeführt, so erkennt man nach der gleichen Berechnung der normierten Absorptionskurve bei einer Temperatur von $25,8^\circ\text{C}$ eine um etwa 0,15% erhöhte Absorption (Abb. 3-7). Dazu kann jetzt auch eine Wellenlängenskala angegeben werden. Abb. 3-8 zeigt zur Verdeutlichung den Ausschnitt mit der Absorptionslinie und eine darauf angepasste Lorentzfunktion.

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung

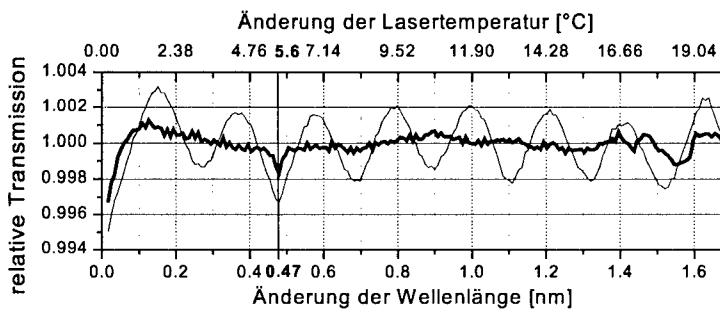


Abb. 3-7: Gegenüberstellung der Ergebnisse zweier Transmissionsmessungen, in Abhängigkeit von der Lasertemperatur. Aufgetragen sind die Änderung der Temperatur und der Wellenlänge, ausgehend von einer Grundtemperatur von 20°C. Einmal in freier Transmission (dicke Linie), und einmal mit einer Glasplatte (3mm dick). Bei ca. 5.6°C Temperaturerhöhung, also bei 25,6°C wird in freier Transmission eine Absorptionslinie erkennbar, hervorgerufen durch Wassermoleküle.

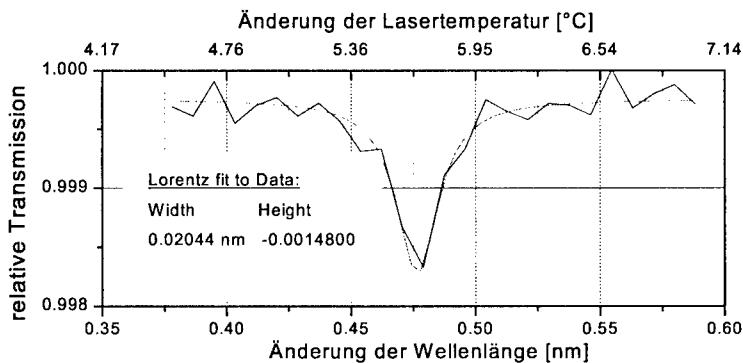


Abb. 3-8 Ausschnitt aus der Transmissionsmessung (Abb. 3-7) und Lorentzfit für die Absorptionslinie bei 1308,15 nm

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

Die zugehörige genaue Wellenlänge des Lasers kann aus einer Messung der Laserdiode mit einem HP-Spectrum-Analyzer gewonnen werden. Für 25,0°C und 50 mA Laserstrom war die Wellenlänge 1308,07 nm. Für 25,6°C ergibt sich mit der zuvor gemessenen Abstimmrate von 0,084nm/°C eine Wellenlänge von 1308,12 nm.

Es stellt sich nun die Frage, woher die Absorptionslinie stammt. Zunächst wurde die Messung mit unterschiedlichen optischen Weglängen wiederholt. Dabei konnte festgestellt werden, daß die Tiefe der Absorptionslinie proportional zum Weg zunimmt. Es mußte sich also um einen Bestandteil der Laboratmosphäre handeln. Wurde ein Wasserkocher in der Nähe der Absorptionsstrecke betrieben, so erhöhte sich die Absorption ebenfalls. Daher war es sehr wahrscheinlich, daß es sich um eine Absorptionslinie des Wassermoleküls handelt. Zur weiteren Überprüfung wurde eine Küvette mit etwas Wasser gefüllt und verschlossen, so daß sich darin die Luft mit Wasser sättigen konnte. Wurde die Küvette in den Strahlengang gebracht, so erhöhte sich ebenfalls die Absorptionstiefe. Es ist damit erwiesen, daß die betreffende Linie bei 1308,12nm einer Absorptionswellenlänge des Wassermoleküles entspricht. Eine Berechnung des Spektrums von Wasser wurde daraufhin mit dem Molspec Programm durchgeführt [MOL 93]. Das Spektrum wurde von 1306nm bis 1312nm mit den Daten des laseroptischen Aufbaues berechnet. Das Ergebnis der Berechnung liefert mehrere Linien, die stärkste bei 1308,15nm mit einer Tiefe von 0,26% und einer Breite von 0,019nm. In Tabelle 3-1 sind diese Werte mit den laserspektroskopisch gemessenen Daten verglichen. Linienposition und Breite stimmen sehr gut überein, während die Linientiefe in der Messung kleiner ist als in der Berechnung. Allerdings ist eine Fehlerquelle durch die nur geschätzte Laborluftfeuchte entstanden.

Kapitel 3**Experimentelle Realisierung**

	Laseroptische Messung	Molspec Berechnung		
Wellenlänge [nm]	1308,12	1308,15		
Breite [nm]	0,020	0,019		
Tiefe [%]	0,15	0,26		
Absorptionslänge [cm]	45	45		
Luftfeuchte relativ[%] (Labormittelwert)	ca. 40 ± 15	43	35,6	29,7
Temperatur	ca. 23 ± 3 (Labormittelwert)	20	23	26
Luftfeuchte absolut [Vol%]	ca. 1,1	1		
Luftfeuchte absolut [mg/l]	ca. 9,0	8,0		
Absorptionskoeffizient [(Vol%·m) ⁻¹]	0,30	0,58		

Tabelle 3-1: Vergleich der Molspec Daten über H_2O Absorption bei 1308 nm mit der laseroptischen Messung. Die Daten für Linienbreite und Position sind in guter Übereinstimmung. Der gemessene Absorptionskoeffizient ist deutlich kleiner als der berechnete. Die möglichen Fehler sind jedoch groß, da rel. Feuchte und Temperatur nicht genau bekannt sind.

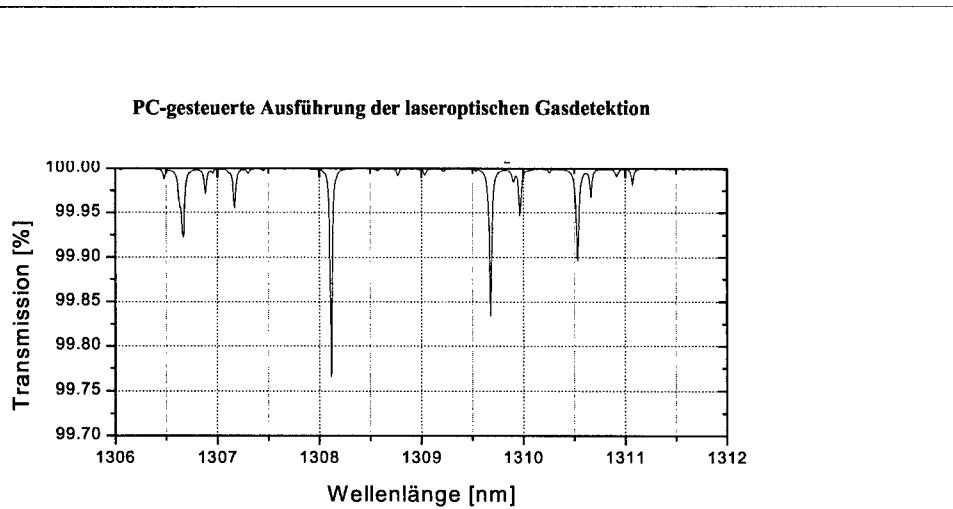


Abb. 3-9: Transmissionsberechnung für 1% H₂O und 45 cm Absorptionsweg, entsprechend einer relativen Luftfeuchte von 43% bei 20°C bzw. 100% bei 7°C [KUC 88]

Abstimmung über einen weiten Temperaturbereich

Um auch die anderen H₂O-Linien, welche in den Molspec-Daten zu sehen sind (Abb. 3-9), zu finden, wurde die oben beschriebene Messung in einem größeren Temperaturbereich wiederholt. Dazu wurde mit der Laserdiode ein möglichst großer Temperaturbereich bei einem konstanten Betriebsstrom von 50 mA durchlaufen. Als untere Grenze der Lasertemperatur wurde 10 °C gewählt. Unterhalb 10°C würde der Laser zwar funktionieren, jedoch könnte die Messung durch Betauung der Optik gestört werden. Als Obergrenze wurde 70 °C festgesetzt, denn die Lichtleistung des Lasers wird darüber zu klein. Mit einem höheren Betriebsstrom könnte diese Grenze allerdings erweitert werden. Die Messung zeigt sehr gut, daß die Laserdiode keine völlig lineare Charakteristik aufweist und die Lichtleistung bei hohen Temperaturen stark abnimmt (Abb. 3-10).

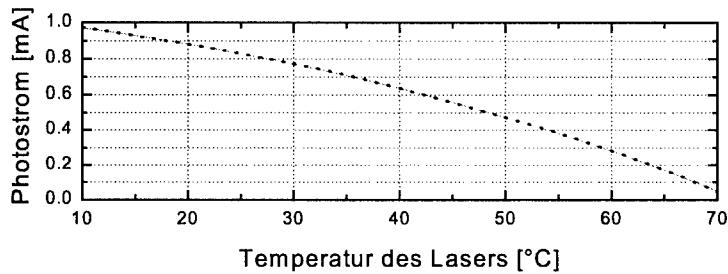


Abb. 3-10: Temperaturscan mit der Laserdiode über einen Bereich von 60°C. Deutlich ist die Leistungsabnahme bei zunehmender Temperatur und das nichtlineare Verhalten. Der Kurve ist ein Polynom 2. Grades angepaßt.

Analyse der Kurvenform

Durch Normierung mit einem Polynom 2. Grades erhält man die Transmissionkurve (Abb. 3-11). Das Gesamtsystem weist Betriebsbereiche mit unterschiedlich starkem Rauschen auf. Die Linie bei 1307,2 nm kann identifiziert werden (Abb. 3-10(1)). Die Linie bei 1309,7nm dagegen nicht, obwohl sie eine Tiefe von ca. 1% aufweisen sollte. Man erkennt aber auch, daß in der gemessenen Kennlinie der Diode oberhalb von 30°C zunehmend Unregelmäßigkeiten im Promille-Bereich auftreten. Im Bereich um 60°C sind die Nichtlinearitäten bereits größer als 5 Promille des Gesamtsignals. Daher kann es sein, daß die Linie zwar vorhanden, aber durch eine der Unregelmäßigkeiten verdeckt ist. Zudem fällt auf, daß die Linien von Messung und Berechnung nicht genau bei derselben Wellenlänge zu sein scheinen. Hier kann es sich allerdings um eine Ungenauigkeit in der Regelung der Lasertemperatur handeln, da der Laser und der Temperaturfühler eine gewisse räumliche Entfernung haben. Dies wirkt sich um so stärker aus, je mehr die Umgebungstemperatur von der des Lasers abweicht, also bei niedrigen und hohen Temperaturen.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

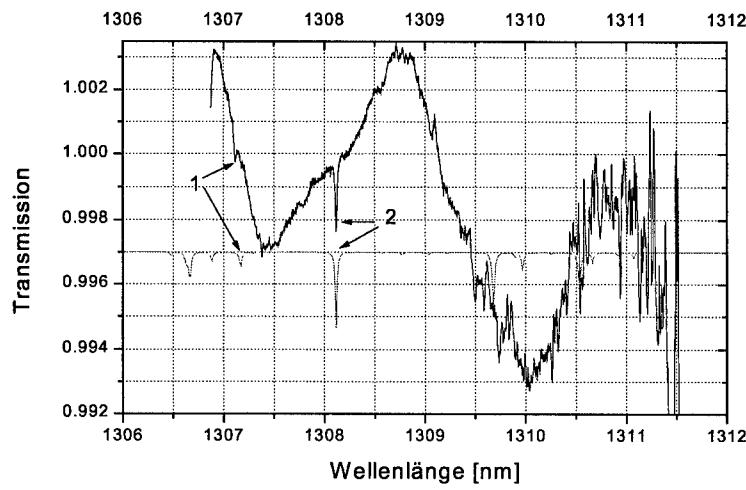


Abb. 3-11: Normierte Kurve des Scans über 60°C nach Bild 3.7a und Vergleich mit der Molspec Berechnung (Kurve mit gerader Grundlinie). Die Temperaturwerte des Lasers sind den entsprechenden Wellenlängen zugeordnet. Die Linien 1 und 2 können zugeordnet werden, für alle oberhalb 1309nm gelegenen Linien ist der Rauschanteil dazu zu groß. Auffällig ist die Periodizität in der Kurve mit einer Periodendauer von ca. 3 nm.

Insgesamt zeigt die Messung, daß die Linie bei 1308,15 nm in Abb. 3-11(2) entsprechend der Molspec Berechnung in diesem Wellenlängenbereich die größte Tiefe besitzt, so daß sie als eindeutig identifiziert gelten darf. Daneben fällt eine Periodizität von ca. 2,7 nm auf. Diese kann ausgewertet werden, indem in den mittleren Abschnitt der Meßkurve eine Sinusfunktion (Sinus 1) eingepaßt wird. Abb. 3-12 zeigt, daß mit dieser Sinuskurve die gemessene Kurve noch nicht ausreichend angenähert wird. Die Differenz aus der Messung und der Sinuskurve in Abb. 3-13 macht deutlich, daß eine zweite sinusförmige Abweichung in der Kurve besteht. Der restliche Unterschied zu einer Geraden ist in Abb. 3-14 dargestellt und ausgewertet. Er wird durch die Absorptionslinie von Wasser bei 1308 nm und weitere nicht mehr klassifizierbare Abweichungen gebildet.

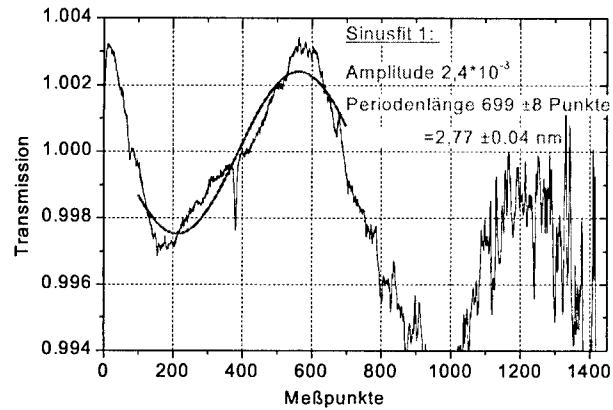


Abb. 3-12: Anpassung einer Sinuskurve (Sinus 1) auf die Messung aus Abb. 3-11.

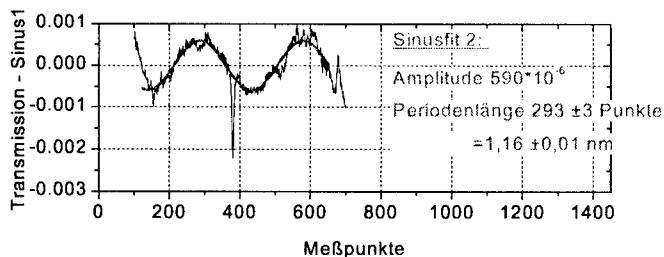


Abb. 3-13: Anpassung einer zweiten Sinuskurve (Sinus 2) auf die Differenz zwischen der Meßkurve und der Sinuskurve (Sinus 2) aus Abb. 3-12.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

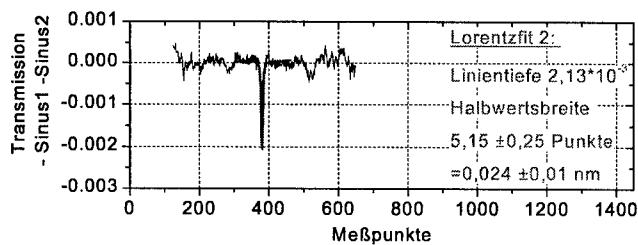


Abb. 3-14: Differenz zwischen der Meßkurve und beiden Sinuskurven (Sinus 1 und Sinus 2) aus Abb. 3-12 und Abb. 3-13.

Zusammenfassend ist die Transmission im gemessenen System neben den bereits beschriebenen Absorptionslinien von zwei Fabry-Perot Resonanzen (Sinus 1 und Sinus 2) überlagert. Diesen Resonanzen kann man anhand (Glg. 2-20a) die Resonatorlängen in Tabelle 3-2 zuordnen. Da während der Messung die Temperatur verändert wurde, ist die thermische Ausdehnung mit zu berücksichtigen. Dies führt zu größeren Resonatorlängen als berechnet¹³.

	Sinus 1	Sinus 2
FSR (Freier Spektralbereich = Periodendauer in der Transmissionskurve)	2,77 nm	1,13 nm
Zugehörige Resonatorlänge an Luft	0,31 mm	0,73 mm
Zugehörige Resonatorlänge in Glas ($n=1,4$)	0,22 mm	0,52 mm

Tabelle 3-2: Optische Resonatorlängen, analysiert aus der Kurvenform Abb. 3-11.

Die erste Resonatorlänge (Sinus 2) ist 0,73 mm (an Luft) und entspricht dem Abstand zwischen der Laserdiode und dem Fenster des Laserdiodengehäuses, die zweite Länge (Sinus 1) von 0,22 mm in Glas entspricht der Dicke des Fensters.

¹³ Für eine Periodenlänge bei Sinus 2 wurde die Temperatur um 12 °C verändert. Für 1mm Stahl führt dies zu einer Ausdehnung von ca. $1,5 \cdot 10^{-4} \mu\text{m}$ (Tabelle 2-8). Eine genaue Berechnung müßte die Gehäuseform berücksichtigen.

Messungen mit verminderter Transmission

Ein Argument gegen optische Messungen ist die Beeinträchtigung der Messung durch verschmutzte Optik. Um dieses Problem zu untersuchen wurde eine Verschmutzung simuliert. Der Abstimmbereich und die Grundtemperatur wurden so gewählt, daß die Wasserlinie bei 1308 nm überstrichen wird. Dann wurde eine mit Lagerfett verschmierte Glasplatte an verschiedenen Stellen in den Stahlengang gebracht. Durch Streuung an der unregelmäßigen Oberfläche der Fetschicht, sowie Absorption durch diese ergab sich eine Verringerung der Intensität des Laserlichts am Detektor. Diese Änderung konnte durch den Abstand Detektor-Fettplatte im Bereich Faktor 3-100 eingestellt werden¹⁴.

Für die Meßreihe wurde erst ohne Fettplatte gemessen. Dann folgten drei Versuche mit der Fettplatte. In einem fünften Versuch wurde statt der Glasplatte eine Platte aus Al₂O₃-Keramik verwendet, die eine Lichtschwächung um den Faktor 1000 hervorruft¹⁵.

¹⁴ Die Ursache für die Abstandsabhängigkeit liegt in der vom Detektor aufgefangenen Menge an Streulicht. Als Plausibilitätsbetrachtung sei zunächst angenommen, daß das Laserlicht punktförmig und nach der Fettplatte gleichmäßig in alle Richtungen des durch die Platte abgegrenzten Halbraumes gestreut sei. Da der Detektor eine räumliche Ausdehnung besitzt, erfaßt er einen Raumwinkelanteil, der mit dem Abstand zur Platte proportional abnimmt. Diese Überlegung gilt qualitativ ebenso, wenn das Laserlicht nicht punktförmig, die Streuung nicht vollständig und nicht isotrop in alle Richtungen ist.

¹⁵ Al₂O₃ (Saphir) ist im NIR transparent, da die Lichtfrequenz oberhalb der Gitterresonanzfrequenz liegt. Dennoch empfängt die Photodiode hinter einer Al₂O₃-Keramik weniger Licht, weil das Licht an den vielen Oberflächen der feinkörnigen Keramikstruktur gestreut wird.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

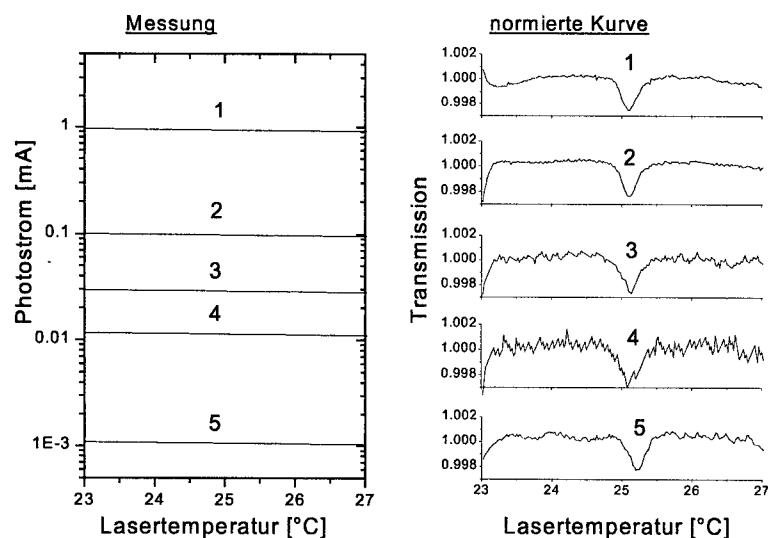


Abb. 3-15: Untersuchung der Auswirkung von verschmutzter Optik auf das Meßverfahren. Die Kurven 1-5 auf der linken Seite geben die Stärke des Photostromes für die einzelnen Verschmutzungsgrade wieder. 1 steht für die unverschmutzte Optik, 2-4 für Verschmutzung durch eine fettverschmierte Glasplatte.

Allerdings erkennt man bereits bei einer Lichtschwächung um Faktor 100 deutlich, daß das Rauschen der Kurve zunimmt. Es handelt sich aber nicht um ein Rauschsignal der Photodiode, sondern einen Digitalisierungsfehler des verwendeten DMM, welches das geringe Signal nicht mehr fein auflösen kann. Daher kann durch einen erhöhten Faktor an Vorverstärkung das Signal wieder in gleich guter Qualität gewonnen werden. Für die Messung mit 1000-facher Lichtschwächung war deshalb eine erhöhte Verstärkung Voraussetzung. Hier deutet sich ein meßtechnisches Problem an, da bei grober Verschmutzung nachregelbare Verstärker nötig werden, um die Analog-Digital-Wandler bestmöglich auszunutzen. Es sei jedoch folgendes festgehalten:

Eine verringerte Transmission durch Schmutzablagerung stellt aufgrund des Meßverfahrens kein prinzipielles Problem dar und kann daher weitgehend kompensiert werden !

Dies ist letztendlich eine Folge der sehr hohen Signaldynamik der verfügbaren Photodioden von mehr als 6 Dekaden [HEW 89]. Ein vernachlässigbar geringer Anteil ist das thermische Rauschen [SAN 96]. Für 1kHz Bandbreite¹⁶ beträgt der Wert laut Herstellerangabe [EPI 96] unabhängig vom Photostrom 1 pA. Dagegen nimmt das Schrotrauschen mit dem Quadrat des Photostromes zu. Demnach wird das Signal-Rausch-Verhältnis mit zunehmender Lichtleistung besser, so daß eine möglichst hohe Lichtleistung anzustreben ist. Die Grenze ist erst erreicht, wenn der verwendete Photodetektor nicht mehr linear arbeitet. Das Signal bleibt bis zu einer optischen Leistung von 6 dBm linear [EPI 96]. Dies entspricht einem Photostrom von ca. 4 mA. Bei diesem Photostrom und 1kHz Bandbreite beträgt das Schrotrauschen 1 nA. Damit kann eine Signaländerung (Absorptionstiefe) von $2,5 \cdot 10^{-7}$ gerade noch aufgelöst werden. Um eine Absorption von 10^{-5} zu detektieren darf demnach eine Abschwächung des Signal-Rausch-Verhältnisses um Faktor 40 zugelassen werden. Dies erlaubt eine Abschwächung des Photostromes um Faktor $40^2 = 1600$.

Detektion von Ammoniak

Eine weitere Verwendung der Temperaturscans ergab sich zur Detektion von Ammoniak. Genau wie mit der Messung der Luftfeuchte bei 1305 nm nicht ein anwendungsnaher Luftfeuchtesensor realisiert werden sollte, so war auch hier kein Ammoniaksensor geplant. Vielmehr stand eine Laserdiode mit geeigneter Wellenlänge zur Verfügung und dies wurde ausgenutzt, um das Meßverfahren an einem zweiten Zielgas zu überprüfen und die allgemeingültigen Ergebnisse für laseroptische Gas-sensorik abzusichern.

¹⁶ Abschätzung: Die vom Hersteller spezifizierte Eingangszeitkonstante des verwendeten Multimeters beträgt 1 ms bei einer Abtastfrequenz von 1 kHz. In Übereinstimmung mit dem Abtasttheorem (Anti-Aliasing) liegt die Bandbreite für die Signalerfassung und damit für das wirksame Rauschen bei 160 Hz (Tiefpaß 1. Ordnung).

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

Für Ammoniak im NIR existieren leider keine Daten in der sonst sehr umfassenden HITRAN-Datenbank, aber es können vereinzelte Literaturstellen zum Vergleich herangezogen werden [COO 95],[TIE 93]. Ammoniak weist demnach in der Nähe des Telekom-Bandes¹⁷ von 1545 nm eine Vielzahl von Absorptionslinien auf. Mit der verwendeten Laserdiode wurde der Bereich von 1545.1 nm bis 1546.7 nm untersucht. Dabei wurden mehrere Linien gefunden und die zwei deutlichsten ausgewertet, von denen eine gut mit [TIE 93] übereinstimmt.

Dazu wurde eine Glasküvette mit Ammoniak von 8500ppm in Argon und 904 mBar gefüllt. Der Druck beim Befüllen wurde gemessen und unter 1Bar gehalten, um ein Entweichen zu unterbinden. Anschließend wurde mit einem FTIR der Fa. Bruker die Konzentration anhand von Referenzspektren nachgemessen um die Dichtigkeit und das korrekte Befüllen der Küvette zu überprüfen. Dazu ist folgendes Verfahren verwendet worden. Das Spektrum der Küvette wurde im FTIR im mittleren Infrarotbereich gemessen. Das Spektrometer verfügt über Software und eine Datenbank, die in diesem Wellenlängenbereich Referenzspektren für Ammoniak beinhaltet. Damit ist es möglich, gemessene Spektren mit denen der Datenbank zu vergleichen. In Abb. 3-16 ist das Ergebnis dieses Vergleiches zu sehen. Das gemessene Spektrum liegt zwischen den Referenzspektren für 7500ppm und 9500ppm, so daß der Ammoniakgehalt der Küvette von 8500ppm nachgewiesen ist.

¹⁷ Die Lichtleitung durch Glasfasern ist bei 1300 nm und bei 1550 nm besonders verlustarm.

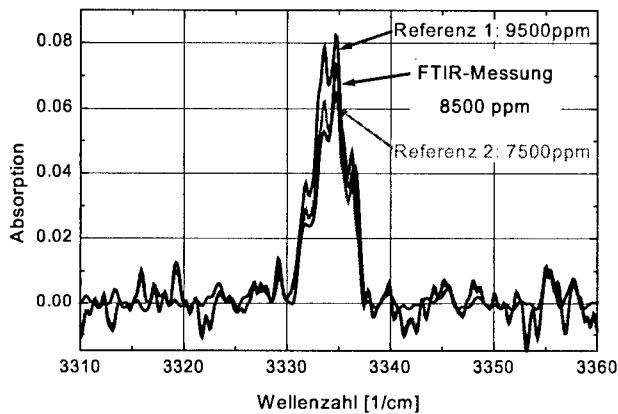


Abb. 3-16 FTIR-Spektrum einer Argonlinie und Referenzspektren aus der Datenbank des Spektrometers im mittleren IR. Die Länge der verwendeten Küvette ist 100 mm, der Fülldruck 907 mBar mit 8500 ppm Ammoniak in Argon.

Daraufhin wurden mit einer 1545nm DFB-Laserdiode zwei Absorptionsmessungen durchgeführt. Die erste ohne die Küvette und die zweite mit der Küvette im Strahlengang. Die Ergebnisse beider Messungen wurden von einander abgezogen, so daß der Leistungsrückgang der Laserdiode während der Temperaturerhöhung wegnormiert wird. Dieses Verfahren ist eine Alternative zu der bisherigen Methode der Normierung durch Anpassung einer Hintergrundkurve, dafür müssen aber zwei Messungen durchgeführt werden. Abb. 3-17 zeigt die Differenz aus zwei Absorptionsmessungen mit einer 1545 nm DFB Laserdiode, ohne, und mit dieser mit Ammoniak gefüllten Küvette¹⁸. Zu sehen sind zwei Absorptionslinien, die in Abb. 3-18 genau ausgewertet wurden.

¹⁸. Da die Gesamttransmission ohne Küvette natürlich höher ist, ergibt die Division keine Grundlinie bei 1. Daher wurde zusätzlich die Grundlinie auf 0 geschoben.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

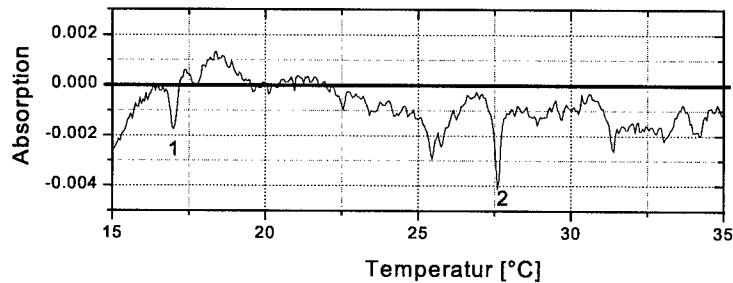


Abb. 3-17: Differenzspektrum einer Messung mit und ohne 8500 ppm NH₃ in Argon (10.5cm/904mBar/25°C) von 15 °C bis 35 °C. Die Linien liegen bei 1545.3nm (1) und 1546.1 nm(2).

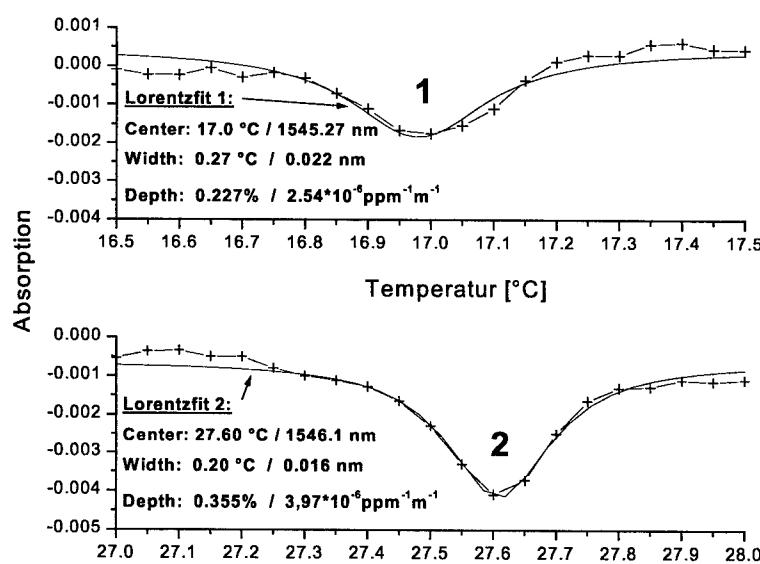


Abb. 3-18: Auswertung der stärksten Linien von Bild 3.10.

Die stärkste Linie weist eine Tiefe von 0.355% auf, bei einer Weglänge von 105mm¹⁹, also 3.38%/m. Die Absorption beträgt also $3.38 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Ein Gerät mit einem Auflösungsvermögen von 10^{-4} und einer Absorptionslänge von 1m könnte demnach gerade noch 29.6 ppm auflösen. Die Halbwertsbreite beträgt $0,20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ entsprechend $0,016 \text{ nm}^{20}$ oder $0,066 \text{ cm}^{-1}$ in der Wellenzahlsskala. Die zweitstärkste Linie stimmt mit $3.38 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \text{ m}^{-1} \pm 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ bei $1545.3 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$ gut mit [TIE 93] überein, der eine Linie bei $1545.4 \text{ nm} \pm 0.1 \text{ nm}$ mit einer Absorptionstiefe von umgerechnet $2.9 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \text{ m}^{-1} \pm 0.7 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ angibt. Leider ist die angegebene Halbwertsbreite von 0.75 GHz (= 6.0 pm) nicht direkt vergleichbar, da sie bei 21 Torr gemessen wurde. Für die Umrechnung der Halbwertsbreite auf die untersuchten Verhältnisse stehen nicht die notwendigen Daten zur Verfügung. Benötigt werden dazu die Koeffizienten für die Druckverbreiterung von NH₃ als reines Gas und von NH₃ im Gemisch mit Argon. Ebenso fehlt die Kenntnis der natürlichen Linienbreite von NH₃. [COO 95] gibt nur eine Linie bei 1544 nm mit $5 \cdot 10^{-6} \text{ ppm}^{-1} \text{ m}^{-1}$ und 0.0167 nm an, die mit dem verwendeten Laser nicht erreicht wurde, und die von [TIE 93] nicht angegeben wurde, so daß die umfangreiche Auflistung von [TIE 93] offenbar nicht vollständig ist. Daher erscheint es auch möglich, daß [TIE 93] die Linie (2) bei 1546.1 nm nicht aufgeführt hat.

¹⁹ Zur Vermeidung von Interferenzen wurde die eigentlich 100 mm lange Küvette leicht schräg in den Laserstrahl gestellt.

²⁰ Für die 1545 nm Laserdiode wurde bei $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ eine Wellenlänge von 1545.93 nm und eine Abstimmrate von ca. $0.082 \text{ nm}/\text{ }^{\circ}\text{C}$ bestimmt. (Hewlett-Packard HP 70951 A Spectrum Analyzer) Die Wellenlänge bei $27.6 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ist demnach $1546.06 \text{ nm} \pm 0.2 \text{ nm}$.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

1.3 Messungen mit Stromdurchstimmung

Aufgrund der nur langsamen Frequenzmodulation beim Temperaturverfahren wurde sehr bald das Meßverfahren mit variablem Strom favorisiert. Wie später noch gezeigt wird sind Messungen im kHz Bereich realisierbar. Dagegen kann die Temperaturmethode nicht wesentlich über 1Hz erreichen, da alle Teile des Laserträgers mitgeheizt oder -gekühlt werden müssen.

Meßablauf

Abb. 3-19 zeigt das Flußdiagramm des Meßprogrammes:

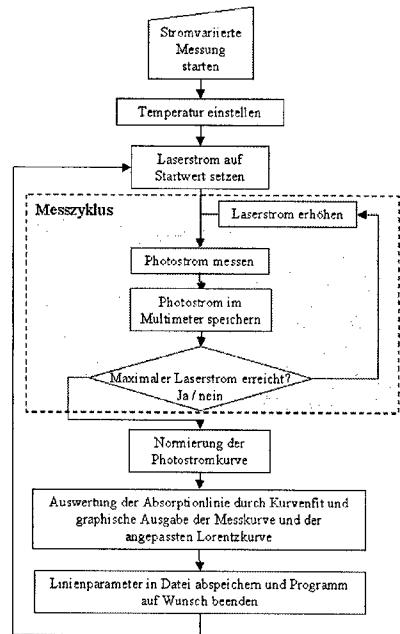


Abb. 3-19: Flußdiagramm des PC-Programmes zur Absorptionsmessung mit Abstimmung durch den Laserstrom. Im Gegensatz zur Messung mit Temperaturabstimmung ist hierbei schon eine völlig selbständige Messung realisiert.

Es beinhaltet bereits eine Normierung des Meßsignals, sowie die Anpassung einer Lorentzkurve, so daß eine völlig automatische Messung der Absorptionsparameter erfolgt. Das erste Ziel war die Messung der Luftfeuchte, das zweite die Methanmessung.

Dimensionierung des Strombereiches

Die Laserdiode kann in einem Strombereich vom Schwellenstrom bis hin zum maximal zulässigen Strom betrieben werden. Das ist typischerweise von 50-150mA. Die Abstimmrate ist 16pm/mA (siehe Tabelle 2-9, S.51). Die erzielte Änderung der Wellenlänge ist demnach maximal 1,6nm. Allerdings ist es nicht sinnvoll, diesen Bereich auch zu nutzen.

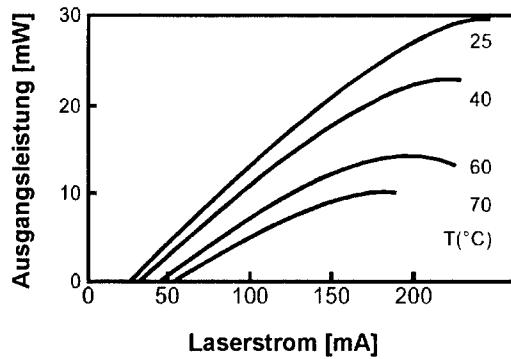


Abb. 3-20: Strom-Lichtleistung Kennlinien eines NIR-DFB Diodenlasers. Zu sehen ist das Einsetzen der Laserleistung nach Überschreiten des Schwellenstromes, dann ein Teil der Kennlinie mit nahezu linearem Anstieg der Leistung, sowie das Abbiegen der Leistung bei hohen Strömen aufgrund starker innerer Erwärmung.

Abb. 3-20 zeigt die Leistungskennlinie eines Lasers bei verschiedenen Temperaturen. Für die Spektroskopie ist der nahezu lineare Teil der Kennlinie vorteilhaft, in der sich der Absorptionskurve nur ein lineares Ansteigen der Lichtintensität überlagert, welches später durch Normierung aus dem Signal leicht zu entfernen ist. Allerdings

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

sollte wegen der geringen Leistung ein Betrieb nahe am Schwellenstrom vermieden werden. Ideal ist demnach der Laserbetrieb um die Mitte des linearen Teiles der Kennlinie.

Strombereich für eine Absorptionlinie

Grundsätzlich sollte die Frequenzvariation größer sein als die Breite der untersuchten Absorptionslinie um den größten Signalhub zu erzielen. Im Falle der Absorptionlinie des Wassers bei 1308nm ist die Halbwertsbreite 20pm und die Stromabstimmrate der verwendeten Laserdiode 16pm/mA. Eine Eigenschaft der lorentzförmigen Absorptionslinie ist leider ihre sehr breite Randzone (siehe Tabelle 2-7 und Abb. 2-7, S.25). Innerhalb der Halbwertsbreite nimmt bei der Lorentzkurve definitionsgemäß die Absorption um die Hälfte ab. Für eine Abnahme um 90% ist jedoch bereits die 3-fache Halbwertsbreite erforderlich, für 99% die 10-fache usw.. Daher ist es sinnvoll über mehr als das 10- bis 20-fache der Halbwertsbreite abzustimmen, wenn man die Linienform bestimmen will. Hier also über 200-400 pm was einer Stromänderung von 12,5-25 mA entspricht.

Meßablauf und Auswertung

Für die stromdurchgestimmte Messung der Luftfeuchte wurde auf eine Grundtemperatur von 25,5°C abgestimmt und ein Stromintervall von 20mA durchfahren. Für die Auswertung wurde zunächst eine Gerade an die Meßpunkte angepaßt (Abb. 3-21).

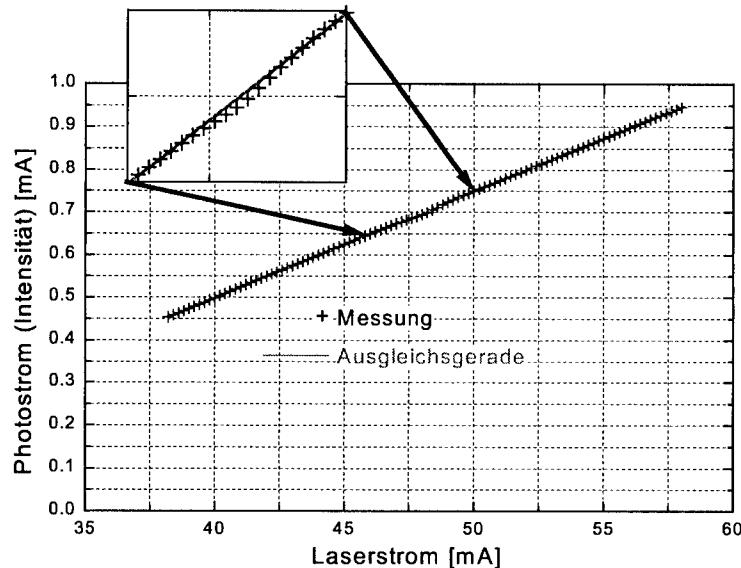


Abb. 3-21: Stromvarierte Absorptionsmessung. Durch die Meßpunkte wurde eine Ausgleichsgerade gelegt. Der durch die Absorption hervorgerufene Unterschied zwischen den Meßpunkten und der Ausgleichsgeraden wird erst in der eingefügten Vergrößerung sichtbar

Die Photostromkurve ist im wesentlichen geprägt vom Anstieg der Lichtleistung (vgl. Abb. 3-20). Die Transmissionsänderung aufgrund der Absorption ist kaum erkennbar. Um die Transmission zu berechnen wurde die Meßkurve durch die Ausgleichsgerade dividiert. Das Ergebnis zeigt Abb. 3-22. Man erkennt deutlich die Absorptionskurve, diese ist jedoch überlagert durch die Krümmung der Laserkennlinie. Deshalb genügt ein Anpassen einer Lorentzkurve (Glg. 2-14) nicht. In die Gleichung wurde daher noch ein Krümmungsterm integriert und eine Anpassung an den Transmissionsfall vorgenommen:

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

$$(Glg. 3-1): \text{gekrümmte Lorentzkurve: } L(\lambda) = T - \text{Tiefe} \cdot \frac{(\Delta\lambda_L/2)^2}{(\lambda - \lambda_0)^2 + (\Delta\lambda_L/2)^2} + k \cdot (\lambda - \lambda_0)^2$$

mit:

k = Krümmung

Tiefe= Maximalwert der Kurve für $\lambda=\lambda_0$

T= Transmission

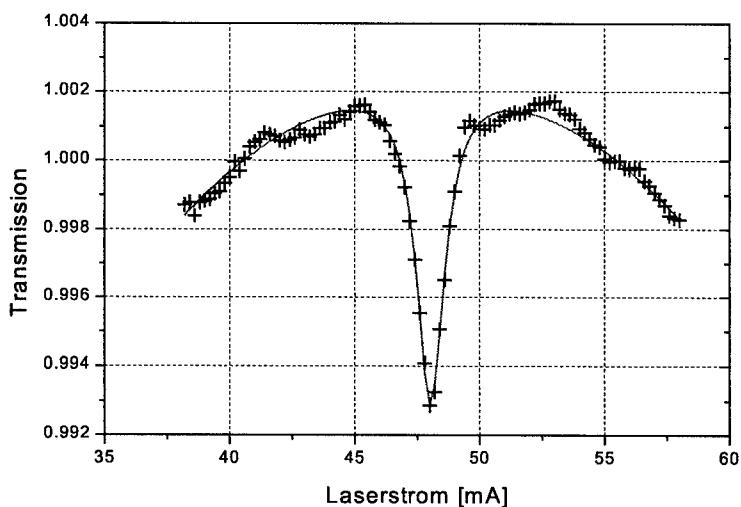


Abb. 3-22: Die Messpunkte von Abb. 3-21 wurden hier durch die Ausgleichsgerade dividiert. Erst jetzt wird die Absorption deutlich sichtbar. An die Meßkurve ist eine modifizierte Lorentzkurve mit Krümmung angepaßt (Glg. 3-1), da die Laserkennlinie gekrümmmt ist.

Nach der Kurvenanpassung lagen als Meßwerte die Position, Breite und Tiefe der angepassten Lorentzkurve vor und wurden in eine Datei abgespeichert. Zusätzlich wird am Bildschirm des PC's die normierte Meßkurve und die Lorentzkurve dargestellt, so daß die Kurvenanpassung kontrolliert werden kann. Jedoch wurde die gesamte Kurve nicht mehr abgespeichert, um Speicherplatz zu sparen. Die Mitte der Absorptionslinie und des Meßintervalls lag bei 47.5 mA in Einklang mit der

temperaturvariierten Messung. Die Dauer der Messung war ca. 80ms pro Meßpunkt, womit sich eine reine Meßdauer von 8s für 100 Werte ergab. Begrenzt ist die Meßgeschwindigkeit durch die vergleichsweise langsamen IEEE-Busse der verwendeten Geräte. Mit der anschließenden Auswertung dauerte eine Messung 10.4s. Mit der beschriebenen Anordnung wurde eine Reihe von Versuchen durchgeführt um so die Eigenschaften des Meßsystems charakterisieren zu können.

Dauermessung über 90 Minuten

Der folgende Versuch erstreckte sich über 90 min Dauer, so daß ca. 500 Einzelmessungen entstanden. Der 46cm lange Absorptionsweg war offen, wie in Bild 3.1, also Laborluft mit 23 °C und ca. 40% Luftfeuchte. Abb. 3-23 zeigt das Ergebnis für die Position, Halbwertsbreite und Tiefe der Linie.

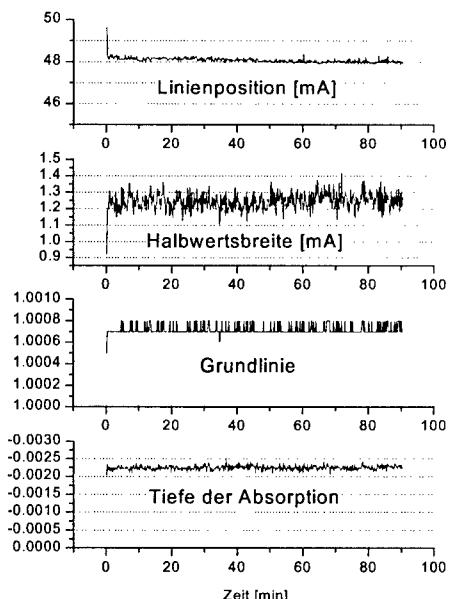


Abb. 3-23 Ergebnis der Luftfeuchtemessung an Laborluft über 90 min

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

	Mittelwert	Standardabweichung	Fehler des Mittelwertes
Absorptionstiefe	-0.00225	5.58833E-5	2.45065E-6
Halbwertsbreite [mA]	1.24696	0.05047	0.00221
Halbwertsbreite [pm] ²¹	20	0.808	0.03536
Höhe der Linie	1.00072	4.16408E-5	1.82607E-6
Position der Linie [mA]	48.08164	0.11164	0.0049

Tabelle 3-3: Statistik der Ergebnisse der Luftfeuchtemessung an Laborluft über 90min

Die Tabelle 3-3 zeigt, daß für die Absorptionstiefe bereits mit einer Einzelmessung eine sehr hohe Auflösung von $5.6 \cdot 10^{-5}$ erreicht wird. Darüber hinaus wird durch Mittelung über viele Messungen eine große Verbesserung erreicht, so daß man in den Auflösungsbereich 10^{-6} gelangt. Das Ergebnis für die Halbwertsbreite ist genauer, als die Messung der Abstimmrate durch die Messung mit Spektrum Analyzer möglich ist. Eine genaue Messung der Halbwertsbreite könnte aber durch Vergleichsmessung mit Fabry-Perot Interferometer erreicht werden. Die Höhe der Linie sollte aufgrund der vorhergehenden Normierung eigentlich genau 1 sein. Die Abweichung liegt am Normierungsverfahren, das auch die Absorption mit einbezieht. Daraus resultiert eine kleine Ungenauigkeit von 0.07% bei der Bestimmung der Linientiefe, die hier aber vernachlässigbar ist. Dieser Fehler wird jedoch bei zunehmender Absorption rasch größer und kann dann leicht behoben werden, indem man die Tiefe durch den Fitwert T für die Transmission dividiert (Glg. 3-1). Die Position der Linie lässt Rückschlüsse auf die Temperaturregelung und die Stabilität des Lasers zu. Eine Abweichung von 0.1 mA entspricht einer Temperaturstabilität von 1/50 °C.

²¹ Der Faktor zur Umrechnung ist 16 pm/mA (Tabelle 2-9)

Bestimmung der Absorptionstiefe von Wasser bei 1306 nm

Der nächste Versuch diente der genauen Bestimmung der Absorptionstiefe der H₂O-Linie bei 1306nm. Dazu wurde eine Küvette von 21 cm Länge (Abb. 3-24) verwendet. Gemessen wurde mit trockenem Stickstoff, der im Labor angefeuchtet wurde. Dazu wurde Gas in eine Waschflasche (Bubbler) mit Wasser geleitet, die Gasblasen steigen auf und reichern sich dabei mit dem Dampf der Flüssigkeit an. Somit stand 100% feuchter Stickstoff und trockener Stickstoff zur Verfügung. Mit je einem Mass-Flow-Controllern (MFC's) wurde der Durchfluß von trockenem und feuchtem Stickstoff geregelt und dann beide Gasflüsse gemischt. So konnte jeder gewünschte Luftfeuchtwert eingestellt werden.

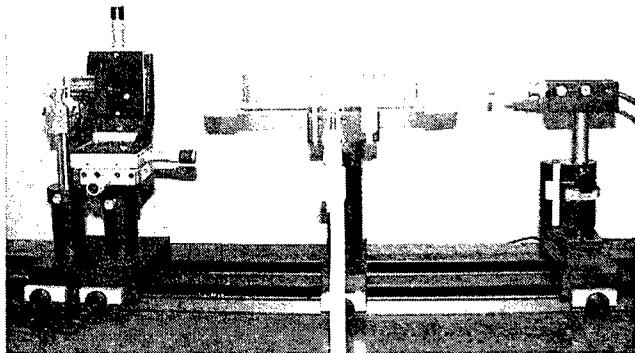


Abb. 3-24 Aufbau mit einer 21 cm Küvette. Die Gaszuleitung erfolgt über den Schlauch in der Mitte der Küvette, das Gas strömt an den Fenstern rechts und links wieder aus, da dort die Dichtungen entfernt wurden. Aufgrund des Laborabzuges wird davon ausgegangen, daß das ausströmende Gas sich nicht im Bereich des Laserstrahles außerhalb der Küvette ansammeln kann und die Messung deshalb nicht verfälscht.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

Die MFC's erlaubten, je einen konstanten Gasfluß von 0 bis 500 sccm (standard cubic centi meters²²) vorzugeben. Da die Sättigungsfeuchte von der Temperatur abhängt, wurde sichergestellt, daß das Wasser in den Bubblern Raumtemperatur hatte. Um zu überprüfen, ob nach dem Bubbler die Feuchte 100% erreicht, wurde eine Messung durchgeführt und anschließend zum Vergleich ein zweiter Bubbler nachgeschaltet und erneut gemessen. Beide Messungen wurden jeweils mit dem maximalen (500 sccm) und dem halben maximalen Durchfluß (250 sccm) ausgeführt. Dabei ergab sich in keinem Fall eine Steigerung der Feuchte durch Verwendung eines zweiten Bubbler. Somit muß davon ausgegangen werden, daß nach einem Bubbler die Feuchte schon 100% erreicht hat.

Davon ausgehend wurde in Stufen von 10% eine Meßreihe von 0 bis 100% rel. Feuchte durchgeführt. Zu jedem Wert wurden die Durchflußmengen von trockener und feuchter Luft so eingestellt, daß der Gesamtfluß in die Küvette 500 sccm entsprach. Sobald die Meßwerte konstant waren, also die neue Konzentration in der Küvette eingestellt war, wurden 10 aufeinanderfolgende Meßwerte genommen. Das Ergebnis zeigt Abb. 3-25.

²² sccm ist die gebräuchliche Einheit für Volumenfluß bei Mass Flow Controllern (MFC's).

Es gilt 1 sccm = 1 l/min bei Normalbedingungen.

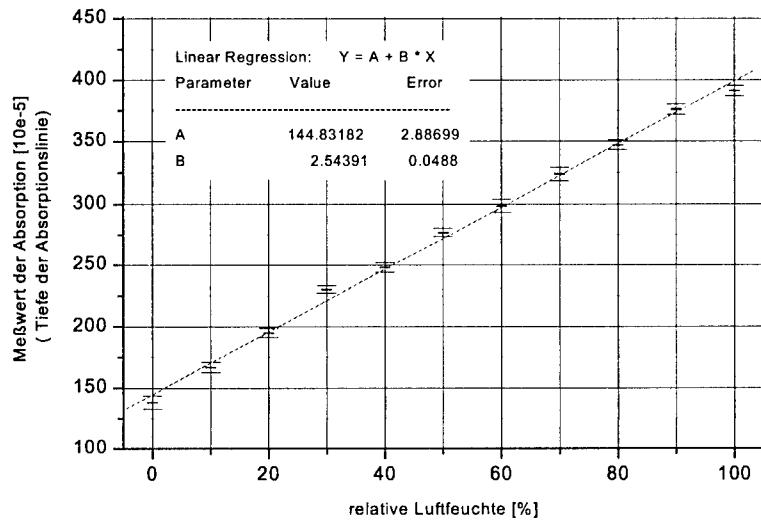


Abb. 3-25: Messung der Luftfeuchte in einer 21 cm langen Absorptionsstrecke am 20.1.1997 von 0 bis 100% relativer Luftfeuchte bei 23°C. Es wurden jeweils 10 Meßwerte für jeden Luftfeuchtewert aufgenommen. Bei 100% rel. Feuchte und 23°C ist die H_2O -Dichte 20.6 g/m³. Der Sättigungsdruck ist 28.09 hPa, dies entspricht 2.773 vol% bei einem Normdruck von 1013 hPa.

Aufgrund des offenen Aufbaues wird auch die Luftfeuchte ausserhalb der Küvette mitgemessen und addiert sich zu jedem Messwert. Daher erhält man keine Nullpunktsgerade. Die Steigung der Geraden sagt aus, daß je % rel. Feuchte $2.544 \cdot 10^{-5}$ Absorption erfolgt, der Fehler beträgt 2% der Steigung. In Tabelle 3-4 sind daraus Absorptionswerte für verschiedene Arten der Feuchteangabe für einen Absorptionsweg von 21cm und 1m berechnet.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

Absorptionsweg	21cm	1m
Absorption von 100 % relative Feuchte bei 23°C:	$2,544 \cdot 10^{-3}$	$12,1 \cdot 10^{-3}$
Absorption für absolute Feuchte $c_{vol}=1\%$: (Volumenanteil) ²³	$9,04 \cdot 10^{-4}$	$4,31 \cdot 10^{-3}$
Absorption für absolute Feuchte=1g/m ³ : ²⁴	$7,28 \cdot 10^{-4}$	$3,46 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 3-4: Tiefe der Absorptionslinie von Wasser bei 1306 nm für unterschiedliche gebräuchliche Arten der Feuchteangabe. Der Fehler beträgt 2% (siehe Abb. 3-25).

Dauermessung im Vergleich mit Thermohygrograph

Da die vom Laserdiodespektrometer erfasste Meßgröße nur von der Konzentration des gemessenen Gases abhängt, sollte das Meßverfahren Driftfreiheit aufweisen. Um das Langzeitverhalten der Meßanordnung zu untersuchen wurde dazu die absolute Luftfeuchte mit dem LD-Spektrometer 5 Tage lang alle 15s gemessen und gespeichert. Die so gemessene Kurve zeigt Abb. 3-26 im Vergleich mit der Messung eines Luftfeuchteschreibers (Thermohygrograph), der die relative Luftfeuchte protokolliert. Sehr wichtig ist, daß die Messung bei konstanter Temperatur erfolgt war, so daß relative Feuchte und absolute Feuchte korrelieren. Das Labor, in dem diese Messung stattgefunden hat, ist über die Hausklimaanlage thermostatisiert und besitzt keine Fenster oder Außenwände. Somit ist keine Erwärmung durch Sonneneinstrahlung im Tagesverlauf möglich. Wie man sieht, gleicht die Klimaanlage Schwankungen der Luftfeuchte jedoch nicht aus. Die Gegenüberstellung der beiden Messungen zeigt eine ausgezeichnete Korrelation und lässt keine Drift erkennen. Dies, obwohl das Meßsignal mit 0.25% Absorption vergleichsweise schwach ist²⁵. Es wird also an der

²³ Umrechnung von 1% rel. Feuchte in $c_{vol}=1\%$ abs. Feuchte (Volumenanteil): 1%rel.
 $= 2,81 \cdot 10^{-2} \%$ abs (bei 23°C)

²⁴ Umrechnung von $c_{vol}=1\%$ abs. Feuchte in abs. Feuchte 1g/m³: 1% = 0,8036g/m³

²⁵ Das Meßverfahren ist bis fast 100% Absorption durchführbar, was einer mehr als 1000-fach höheren Konzentration gleichkommt.

unteren Konzentrationsgrenze gemessen. Für die Einzelmessung wurde eine minimal detektierbare Absorptionsänderung von $2 \cdot 10^{-4}$ erzielt. Die Meßdaten wurden für diese Auswertung mit einer Fourierfilterung über 100 Meßwerte geglättet, da die einzelnen Meßwerte zu stark schwanken. Dies entspricht einer Reduktion der Zeitauflösung auf eine halbe Stunde, wie sie auch der Thermohygrograph besitzt. Dadurch liegt die Auflösungsgrenze einer Konzentrationsänderung bei 100 ppm, entsprechend einer minimal nachweisbaren Absorption von $2 \cdot 10^{-5}$.

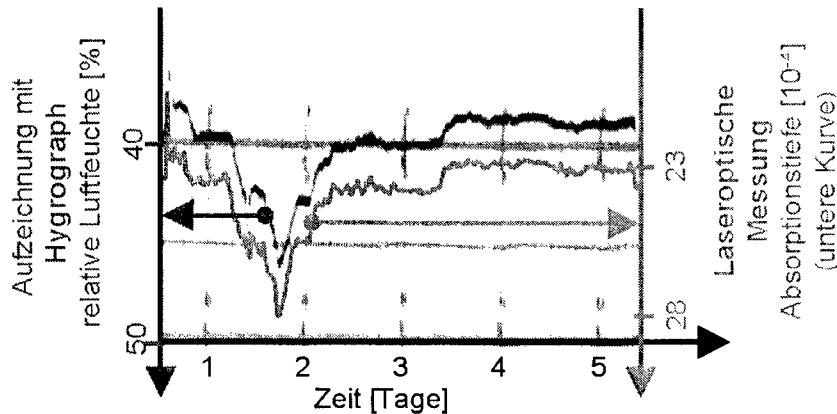


Abb. 3-26: Vergleich der Messungen des optischen Luftfeuchtesensors (unten) und eines konventionellen Luftfeuchteschreibers (oben) über 5 Tage. Der Vergleich der beiden Messungen zeigt eine ausgezeichnete Korrelation und bestätigt die Driftfreiheit des optischen Meßprinzips. Beide Kurven wurden zur besseren Darstellung vertikal etwas versetzt.

1.4 Methanmessung mit Stromdurchstimmung

Mit Abschluß der Luftfeuchtemessungen waren die eigens zur Methanmessung hergestellte Laserdioden verfügbar, so daß nun Versuche zur Methandektion erfolgten. Die Messung von Methan verspricht besonders gute Aussichten für Kommerzialisierung eines laseroptischen Sensorsystems und stellt daher einen Kernpunkt der Arbeit dar. Bis auf die Wellenlänge von 1650 nm sind die Laserdioden

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

weitgehend baugleich mit der bisher verwendeten Dioden, mit denen die Luftfeuchte und Ammoniakmessungen durchgeführt wurden. Einen Überblick über die Eigenschaften gibt Tabelle 2-1(siehe auch Tabelle 2-9 und Abb. 3-20).

Temperatur [°C]	Wellenlänge [nm]	Schwellenstrom [mA]	Steilheit [mW/A]
25	1649,2	25	100
50	1652,0	35	65

Tabelle 3-5: Eigenschaften der 1650 nm DFB-Laserdiode für die Methanmessung. Die Steilheit ist der Anstieg der Lichtleistung [mW] pro Stromänderung nach Überschreiten des Schwellenstromes.

Zeitgleich wurde eine Optik im Hinblick auf ein mit Microcontroller gesteuertes tragbares Sensorsystem entwickelt (Abb. 3-27, Abb. 3-28). Diese sollte kompakt, robust und vielseitig einsetzbar sein. Anstelle einer Linse wird ein Hohlspiegel verwendet, um Licht auf die Photodiode zu fokussieren. Der Verzicht auf Fenster und Linsen eliminiert die Probleme mit Interferenzen weitgehend. Die zweimalige Ausnutzung der Zelle halbiert die Länge der Optik, und erhöht die mechanische Stabilität. Alle elektrischen Anschlüsse befinden sich auf einer Seite der Anordnung. Ein Rohr dient als Gehäuse und Halterung für Spiegelhalter und Diodenhalter, die über je eine Keilklemmung im Rohr fixiert werden. Andere Weglängen sind daher durch andere Spiegel und Rohrlängen mit wenig Aufwand realisierbar. Da das Rohr durch die Halterungen nicht völlig abgedichtet wird, kann ein Luftstrom durch das Rohr geleitet werden. Das Rohr kann auch durch Querbohrungen der Umgebungsluft besser zugänglich gemacht werden um ein Gasspürgerät zu bauen. Als dritte Möglichkeit kann das Rohr auf beiden Seiten mit Knetmasse abgedichtet und mit Gasanschlüssen versehen werden um Messungen am Gasmeßplatz durchzuführen. In Abb. 3-29 sind diese Möglichkeiten der Gaszuführung erläutert.

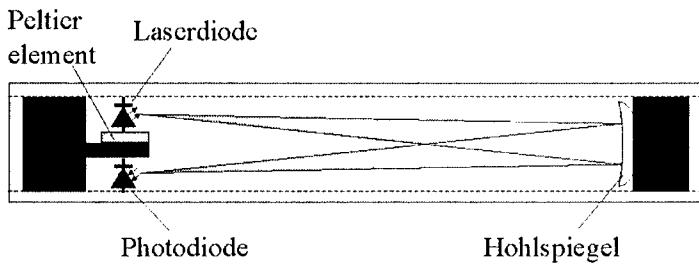


Abb. 3-27: Prinzipieller Aufbau der Optik zur Methandetektion. Der Aufbau verzichtet auf Linsen und Fenster und verwendet einen Spiegel als fokussierendes Element. Es ist damit möglich sowohl Laserdioden im TO-Gehäuse mit eigener Linse als auch Laserdioden ohne Linse zu verwenden (vgl. Abb. 2-28). Die Träger für die Dioden und den Spiegel sind in einem Rohr mit 30 mm Innendurchmesser montiert, was einen äußerst stabilen Aufbau ergibt. Der Hohlspiegel ist in seiner Richtung justierbar.

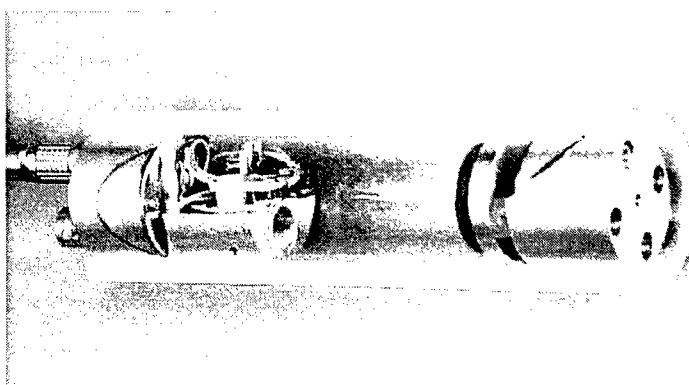
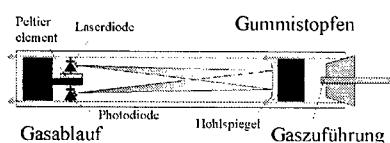


Abb. 3-28: Aufbau der Optik zur Methandetektion nach Skizze Abb. 3-27. Zusätzlich sichtbar ist die Befestigung der Trägerente im Rohr durch Klemmkeile. Der Spiegel (rechts) ist auf eine Trägerplatte geklebt, die mit drei Schrauben gegen Gummifedern an den Träger gezogen wird. Dadurch kann der Spiegel justiert werden. Egebaut ist eine Laserdiode im TO-Gehäuse (siehe Abb. 2-28).

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

1



2



3

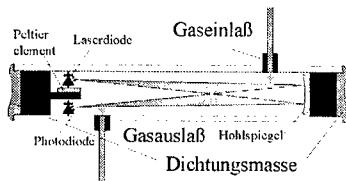


Abb. 3-29: Drei Möglichkeiten der Gasmessung mit dem Meßrohr. (1) Im einfachsten Fall wird das Rohr von rechts zwangsläufig über einen Anschluß mit Gummistöpsel, wobei der Gasablauf ins Freie erfolgen muß, weil links wegen der elektrischen Zuleitungen (nicht eingezeichnet) kein so einfacher Anschluß für einen Ablauf möglich ist. (2) Durch ein gelochtes Meßrohr entsteht eine Sonde für die Umgebungsluft, z.B. für ein Lecksuchgerät. (3) Mit Abdichtung und Gasanschlüssen wurden alle Messungen am Gasmeßplatz durchgeführt.

Mit diesem Aufbau wurden mit einer eigens gebauten Gasmischeinheit und der Anordnung nach Abb. 3-29 (1) Konzentrationsabhängigkeit des Meßsignals bei Normalbedingungen ermittelt. Die Gasmischeinheit bestand aus zwei MFC's (Mass Flow Controller), mit denen es möglich ist, die Gasmenge pro Zeit stabil einzustellen. Der eine regelt den Zufluß reinen Stickstoffes an die Meßzelle mit einem maximalen Fluß von 0 bis 500 sccm/min. Der zweite MFC regelte die Menge an Prüfgas mit 0 bis maximal 100 sccm/min. Das Prüfgas enthält 1% Methan (= 10000 ppm) in Stickstoff. Jeder MFC hat etwa eine Genauigkeit von $\pm 1\%$ des Maximalwertes. Die Mischungsverhältnisse und zugehörigen Volumenströme sind in Tabelle 3-6 aufgelistet. Benachbarte Konzentrationswerte unterscheiden sich jeweils um einen Faktor $10^{1/2}$, dadurch ergeben sich bei logarithmischer Auftragung gleiche Abstände.

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung

Konzentration [ppm]	0	100	333	1000	3333	10000
MFC 1: 1% CH ₄ /N ₂ [sccm/min]	0	5	15	50	100	100
MFC 2: N ₂ [sccm/min]	500	495	485	450	233	0
Gesamtfluß [sccm/min]	500	500	500	500	333	100

Tabelle 3-6: Mischtabelle für Gasmengen und Methankonzentration für die Messung von Abb. 3-30

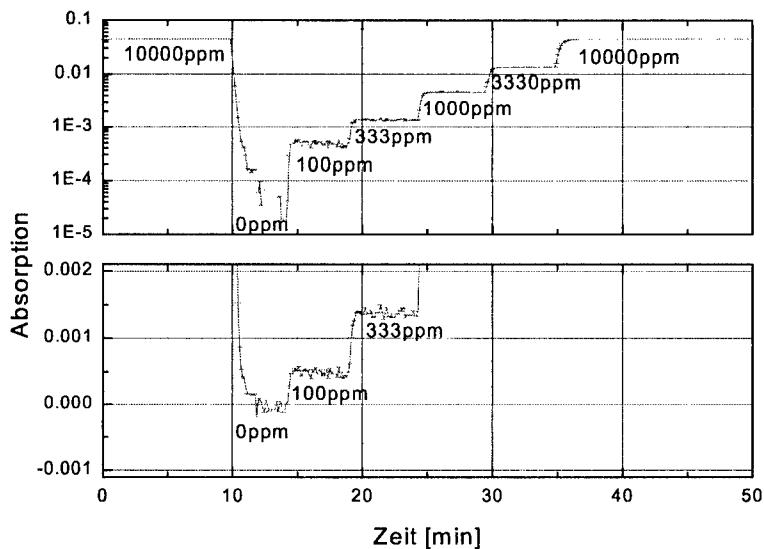


Abb. 3-30: Messung der Methankonzentration in der Meßzelle mit 10cm Weg nach Abb. 3-29(1). Die Methangaskonzentration wurde von 10000ppm auf 0ppm reduziert und dann in logarithmisch äquidistanten Schritten wieder bis 10000 ppm erhöht. Der obere Graph zeigt den gesamten Verlauf in logarithmischer Darstellung. Darunter ist nochmals der Teil mit den niedrigsten Konzentrationen linear dargestellt.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

Die Linientiefe bei 10000ppm beträgt 0.043/10cm. Es zeigt sich ein Rauschen von $\pm 10^{-4}$ um den Messwert. In diesem Fall entspricht dies einer Auflösung von $\pm 20\text{ppm}$ Methan. Diese Messung der Konzentrationsabhängigkeit wurde später auch noch am automatischen Gasmeßplatz der Abteilung für Gassensorik (ZT MS2) bei Siemens durchgeführt. Dazu wurde mit dem Aufbau, wie Abb. 3-29 (3) gemessen. Dabei ergab sich jedoch kein Unterschied im Ergebnis, nur daß die Messung dort automatisch erfolgte, während hier noch die Gaskonzentrationen per Hand eingestellt worden war. Diese Reproduzierbarkeit spricht sowohl für die Qualität der Meßplätze, als auch für die Methode der laseroptischen Gasmessung. Für Messung der Querempfindlichkeit der mikrocontrollergesteuerten Version des Laserspektrometers im Vergleich mit einem SnO₂-Sensor wurde der Gasmeßplatz zu einem späteren Zeitpunkt nochmals eingesetzt (siehe Kapitel 3 II).

1.5 Diskussion

Messung mit Temperaturvariation und konstantem Strom

Die Methode, bei konstantem Laserstrom die Temperatur des Lasers, und damit seine Wellenlänge zu modulieren führt zu einem überwiegend linearen Abfallen der Leistung mit steigender Temperatur mit nur geringem quadratischem Anteil. Daher lassen sich die gemessenen Kurven leicht normieren. Von Vorteil ist auch, daß ein recht weiter Frequenzbereich mit nur geringer Variation in der Leistung durchgestimmt werden kann, und daß die Frequenz linear mit der Temperatur wächst. Nachteilig sind die relativ langen thermischen Zeitkonstanten, aufgrund derer ein Scan im Minutenbereich dauert. Daher eignet sich die Methode gut für das Auffinden von Absorptionslinien und Voruntersuchungen z.B. der Lasereigenschaften. Mit der Methode der Abstimmung über den Laserstrom sind dagegen viel kürzere Meßintervalle im ms-Bereich möglich [LOU 97].

Störungen durch Fabry-Perot Resonanz-Effekte

Bereits die ersten Messungen zeigen auf, daß aufgrund der hohen Kohärenz der Laserstrahlung sehr leicht Fabry-Perot Effekte auftreten, was die Messung erschwert

oder verfälscht. Deshalb müssen planparallele Fenster und zur optischen Achse senkrechte Flächen möglichst vermieden werden. Fenster können wie auf Seite 46 erläutert als keilförmige Fenster ausgeführt werden. Es ist jedoch problematisch mit Linsen die Fabry-Perot Resonanz zu vermeiden, da jede konventionelle Linse über einen planparallelen Bereich in der Linsenmitte verfügt und gewöhnlich senkrecht in den Strahlengang eingebracht wird. Aufgrund der divergenten Strahlung des Halbleiterlasers kann jedoch auf eine Sammellinse nicht ohne weiteres verzichtet werden. Das Problem kann durch Schrägstellen der Linse abgemildert, aber nie völlig vermieden werden. Einen prinzipiellen Ausweg bieten konkave Spiegel. Diese fokussieren das Laserlicht aber nur exakt in die Richtung, aus der der Laser strahlt. Dabei sind allerdings kleine Winkelabweichungen tolerierbar, wie in der Anordnung im Meßrohr Abb. 3-27 und Abb. 3-28. Um den fokussierten Laserstrahl trotzdem in eine andere Richtung zu bringen werden weitere Spiegel eingesetzt, oder statt der sphärisch geschliffenen Konkavspiegel parabolisch geformte Off-Axis-Spiegel [RIE 96] verwendet, mit denen eine 90° Ablenkung möglich ist.

Es ist sinnvoll die Fabry-Perot Resonanz nach der Resonatorlänge zu unterscheiden. Für sehr kurze Abstände ist die Resonanzfrequenz weit geringer als die Halbwertsbreite der Absorptionslinie und verändert das Hintergrundspektrum, was zu geringen Meßfehlern führen kann. Dies betrifft Längen im mm-Bereich, der bei Laserdioden und Fotodioden im Gehäuse dem Abstand zwischen Bauteil und Fenster entspricht. Insbesondere Resonanzen jedoch, deren Frequenz nahe bei der Halbwertsbreite der Absorptionslinie liegt, sind schwer auszufiltern, da das Frequenzintervall, in dem die Messung liegt, zu schmal ist, um die Resonanzamplitude über mehrere Perioden zu messen. Dadurch kann eine durch FP-Resonanz bedingte Kurve nicht von einer Absorptionslinie unterschieden werden. Die zugehörige Resonatorlänge liegt im Bereich von 1-10cm. Das sind typische Dimensionen von Meßküvetten oder Abstand Laser-Linse. Wie im Kapitel über die Harriot-Zelle noch zu sehen ist, stören Interferenzen ab einer gewissen Resonatorlänge überhaupt nicht mehr, da die Frequenzauflösung des Spekrometers sie nicht mehr erfassen kann. Aber auch schon vorher können höherfrequente Resonanzen sehr gut vom Meßsignal getrennt werden und durch entsprechende Filter ausgeblendet werden. Die Fabry-

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

Perot-Resonanzen können also in drei Gruppen eingeteilt werden. Für die erste Gruppe gilt, daß ihre Frequenz unter der Größenordnung der Halbwertsbreite liegt. Sie führen zu einem veränderten Hintergrund, der je nach Methode der Hintergrundsberechnung einen mehr oder weniger großen Fehler erzeugt. Die zweite Gruppe liegt in der Größenordnung der Halbwertsbreite und kann erhebliche Fehler hervorrufen. Sie müssen durch eine entsprechende Optik-Konstruktion weitestgehend vermieden werden. Die dritte Gruppe ist mit weit höherer Frequenz als der Halbwertsbreite auf das Signal aufmoduliert. Sie kann leicht durch Filterung mit einem Hochpaß oder einem angepassten Bandpaß vollständig eliminiert werden [MAN 90].

Ein großes Problem der störenden Resonanzen liegt darin, daß sie zeitlich variieren. Dadurch kann eine Hintergrundmessung mit der Zeit ungültig werden. Grund ist die thermische Ausdehnung des Resonatormaterials oder die Relaxierung mechanischer Spannungen im optischen Aufbau. Es genügen bereits geringste Längenänderungen von Bruchteilen der Wellenlänge des Laserlichtes. Deshalb sind Überlagerungen mehrerer Fabry-Perot Resonanzen im allgemeinen nicht reproduzierbar. Unter Umständen ergibt sich an ein und demselben Aufbau jeden Tag ein anderes Transmissionsverhalten, das zwar eine gewisse Zeit stabil bleibt, aber sich auf einer Zeitskala zwischen Minuten und Stunden wieder ändert. Für genaue Messungen ist es daher unabdingbar, Interferenzen durch geeignete Gestaltung der Optik zu vermeiden.

Auswirkungen von Verschmutzung der Optik

Eine weitere Untersuchung galt der Auswirkung von Verschmutzung der Optik. Diese kann bei einem Sensorsystem, das trotz rauher Umgebung möglichst keine Wartung benötigen soll, nicht vermieden werden. Deshalb wurde eine Verschmutzung der Optik simuliert. Es konnte im Experiment gezeigt werden, daß selbst eine Lichtschwächung auf 1/1000 keine Genauigkeitseinbußen erzeugt. Grund dafür ist zum einen die Meßmethode, die das Spektrum vor der Bestimmung der Linienparameter auf eins normiert, und zum anderen die hohe Signaldynamik der Photodioden, mit denen selbst ein schwaches Lichtsignal rauscharm detektiert werden kann. In der Praxis muß allerdings der Photostrom entsprechend höher verstärkt werden, wenn das Licht über ein bestimmtes Maß hinaus abgeschwächt wird. Damit erhöht sich entsprechend der

Schaltungsaufwand, wenn das Sensorsystem auch starke Verschmutzungen tolerieren soll.

Messung von Absorptionslinien von Wasser und Ammoniak

Erste Versuche mit einer 1307 nm-Standard-Laserdiode an Laborluft ergaben eine Absorptionslinie bei ca. 1308 nm. Weitere Untersuchungen ergaben, daß die Linienstärke mit der Luftfeuchte zunahm. Daraufhin wurde das Absorptionsverhalten von Wasserdampf im Bereich von 1307 nm bis 1311 nm vermessen. Dazu wurde die Lasertemperatur von 0-70°C durchgestimmt. In Übereinstimmung mit den Daten des Molspec-Programmes wurden zwei Linien bei 1307.2 nm und 1308.15 nm gefunden. Motiviert durch Literaturhinweise [TIE 93], [COO 95] wurden Absorptionslinien von Ammoniak im Bereich um 1545 nm gesucht, da bei dieser Wellenlänge ein Laser verfügbar war. Es wurden 2 Linien gefunden, bei 1545.3 nm und bei 1546.1 nm, wobei die erste auch von [TIE 93] angegeben ist.

Messungen mit Stromvariation bei konstanter Temperatur

Alle weiteren Messungen erfolgten mit der schnelleren Methode der Laserstrommodulation. Während die Methode der Temperaturvariation einen Abstimmreichweite von ca. 4 nm erlaubt, ist mit der Stromvariation nur ein Abstimmintervall bis typ. 0.5 nm sinnvoll. Dies erlaubt einen Scan über eine einzelne Absorptionslinie und reicht aus um die Konzentration eines Zielgases zu bestimmen. Mit Temperaturabstimmung können dagegen mehrere Linien gleichzeitig erfasst werden. Dafür sind mit der Stromabstimmung wesentlich schnellere Meßintervalle möglich.

Auf diese Weise konnte die Luftfeuchtemessung mit einer automatischen Linienauswertung ca. 5 Messungen pro Minute realisiert werden. Eine statistische Auswertung von 500 Messungen ergab eine Standardabweichung der Linientiefe von $6 \cdot 10^{-5}$ und einen Fehler des Mittelwertes aus 500 Messungen von $2.5 \cdot 10^{-6}$. Beide Werte sind für die einfache Meßmethode als sehr gut zu bezeichnen. Zudem wurde die Linienstärke von Wasser bei 1308.2 nm genau bestimmt. 1g Wasser pro m³ Raumluft absorbiert demnach einen Bruchteil von $55.8 \cdot 10^{-5}$ des Lichtes.

PC-gesteuerte Ausführung der laseroptischen Gasdetektion

Methanmessung und Meßzelle für ein portables Meßgerät

Für einen portablen Methandetektor wurde eine spezielle Meßzelle gebaut, die die Erkenntnisse über Interferenzen bereits berücksichtigt. Mit der eigens bei Siemens ZT KM 4 gebauten Laserdiode mit 1650 nm wurden damit Messungen der Absorption von Methan durchgeführt. Die Laserdiode war auf einem Laborträger nach Abb. 2-28 (b) aufgebaut. Bei 1651 nm und 10cm Weg wurde eine Auflösung von 20ppm Methan erreicht. Dies war die Grundlage für eine Mikrocontrollergesteuertes Sensorsystem, welches im nächsten Kapitel beschrieben wird.

II Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

Mit den Erkenntnissen aus den PC-gesteuerten Messungen wurde erstmals versucht, eine tragbares mikrocontrollergesteuertes Meßsystem zu bauen, um die Vorteile der optischen Messung für Anwendungen in der Gassensorik zu erschließen. Die Anforderungen an ein Gerät waren zunächst für ein Methanwarngerät für Haushalte festgelegt worden. Obwohl sich das System genauso für einige andere Gassorten eignet, erscheint die Methanmessung wegen der vergleichsweise starken Linien und den nicht allzu niedrigen geforderten Nachweisgrenzen als realistische Zielsetzung mit einem großen Anwendungspotential aufgrund der weitverbreiteten Erdgasnutzung in vielen Haushalten und der Industrie. Da Methan nicht toxisch ist, liegt die Gefahr in der Bildung explosionsfähiger Gemische mit der Luft. Die Explosionsgrenze liegt bei 5%. Ein entsprechendes Warngerät sollte weit vor Erreichen dieser Grenze zuverlässig warnen. Entsprechend der Europäischen Norm EN50194 für Gaswarngeräte ist dafür eine Alarmschwelle von 1500ppm bis 10000 ppm zu detektieren. Eine anspruchsvollere Anwendung ist die Lecksuche von Methan. Hierfür ist die geforderte Empfindlichkeit 100 ppm Methan. Andere Meßverfahren weisen in der Praxis Probleme auf. So sind z.B. Halbleitergassensoren querempfindlich auf viele brennbare Gase wie z.B. Alkohol in Reinigungsmitteln, was zu Fehlalarmen führt. Zusätzlich weisen diese über ihre Lebensdauer größere Drift in Nullpunkt und Sensitivität auf, so daß bei ungenügender Nachkalibrierung Fehlalarme oder noch schlimmer eine zu hohe Alarmschwelle die Folge sind. Fehlalarme führen jedoch dazu, daß mit der Zeit der Alarm nicht mehr Ernst genommen wird. Ein weiteres großes Problem ist der eingeschränkte Meßbereich der gebräuchlichen Nachweismethoden. So sind Flammenionisationsdetektoren (FID) und Chemosensoren nur für niedrige Konzentrationen sensitiv und zeigen eine Sättigung bei höheren Konzentrationen. Pellistoren sind für Gaswarngeräte kritisch, da ihr Ausgangssignal bei hohen Konzentrationen (über 10 %) wieder abnimmt, wodurch eine ungefährliche niedrige Konzentration nicht von einer gefährlichen hohen Konzentration zu unterscheiden ist. Leitfähigkeitssensoren sind bei niedriger Konzentration zu unempfindlich.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

Mit 1500ppm Methan ist nach der Messung Abb. 3-30 eine Absorption von 0.645% zu erwarten. Da mit der PC-gesteuerten Messung bereits eine Auflösung von 20ppm erreicht worden war, erscheint auch die Zielsetzung von 100ppm als realistisch. Dennoch existiert bislang kein derartiger wartungsfreier laseroptischer Gassensor, so daß die Erwartungen zunächst nicht zu hoch gesetzt wurden.

Der Aufbau der Optik ist bereits aus dem vorangegangenen Kapitel bekannt (Abb. 3-27, Abb. 3-28, Abb. 3-29). Die Elektronik wird im folgenden beschrieben.

Schaltungskonzept

Aufgrund der Erkenntnisse mit dem PC-gesteuerten Meßsystem sollte die Messung mit Stromvariation bei konstanter Lasertemperatur durchgeführt werden. Der Mikrocontroller musste dazu die Aufgaben des PC (siehe Abb. 3-1) übernehmen. Für die Ansteuerung von Laserdiode und Peltierelement, sowie für die Messung der Temperatur und des Photostromes mußten geeignete Schaltungen entwickelt werden, die ausreichend präzise und rauscharm waren, um die am PC-Meßsystem eingesetzten Laborgeräte zu ersetzen. Verwendet wurde ein Mikrocontroller vom Typ Siemens SAB-C501. Dieser befindet sich auf einer Platine mit einem externen 32k-Byte RAM als Arbeitsspeicher und einem 64k-Byte EPROM als festen Programmspeicher, sowie weiteren IC's zur Ansteuerung von LCD-Display und Tastatur. Die Mikrocontrollerplatine war in Abteilung ZT KM 2 bei Siemens für universelle Verwendung in der Steuerung von Gassensoren entwickelt worden und somit vorhanden. Ähnliche Systeme sind auch als Development-Kit für Microkontroller erhältlich. Für das laseroptische Meßsystem wurde dazu eine weitere Platine für die Ansteuerung von Laser und Photodiode, sowie die Temperatursteuerung neu entwickelt. Insgesamt müssen von diesem System folgende Funktionen erfüllt werden:

1. Ansteuerung eines Peltier-Elementes
2. Temperaturmessung am Laser
3. Temperaturregelung mit der geforderten Genauigkeit von 1/10 °C
4. Betrieb des Lasers
5. Messung des Photostromes
6. Auswertung des Meßsignals

7. Ausgabe des Meßwertes über Schnittstelle und LCD-Anzeige

Für die Punkte 3,6 und 7 ist Aufgabe der Software, während für 1,2,4 und 6 eine Schaltung herzustellen war.

Dafür wurde eine spezifische Hauptplatine für den laseroptischen Sensor konzipiert²⁶.

Abb. 3-31 zeigt das Blockschaltbild des mikrocontrollergesteuerten Aufbaues.

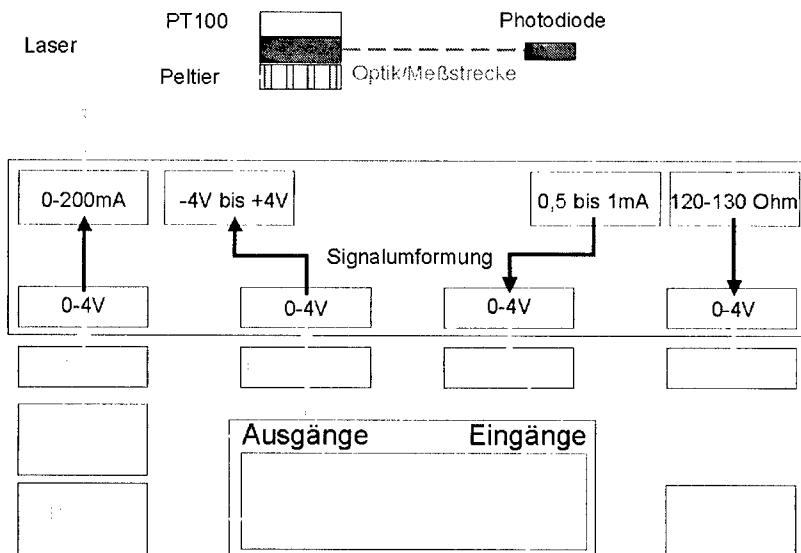


Abb. 3-31: Blockschaltbild mit den Baugruppen der Elektronik. Der Block zur Signalumformung verbindet die Bauteile für die Gasdetektion (Laser, Photodiode, Peltierelement und Temperatursensor) mit dem Mikrocontroller (μ C).

²⁶ Layout und Entwurf der ersten Version wurden von Herrn E. Chemisky (Siemens ZT MS 2) ausgeführt.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

2.2 Aufbau der Elektronik

Die Aufgabe der im folgenden beschriebenen Elektronik besteht darin, die Steuerung und Erfassung nichtelektrischer Größen mit dem Mikrocontroller zu ermöglichen. Dazu ist eine Signalumformung notwendig, wie (Abb. 3-31) zeigt. Darüberhinaus mußte die Schaltung mit der Versorgung durch eine einzige Batteriespannung (8-12 V) auskommen.

Der Mikrocontroller verfügt mit den zugehörigen A-D und D-A Wandlern über Spannungsausgabe und Spannungsmessung mit 12-Bit Auflösung mit einer Genauigkeit von $\frac{1}{2}$ LSB. In diesem Fall liegen die Spannungen zwischen 0 und 4,095 V, die Auflösung beträgt 1mV. Das bedeutet, daß der Fehler bis zu 0,5 mV beträgt. Abb. 3-31 gibt bereits einen Überblick über die Anforderungen für die im folgenden beschriebenen Schaltungsteile.

Anforderungen an die Schaltungsteile der Hauptplatine

1. Laserstrom:

Das Spannungssignal des DA-Wandlers muß in 0-150 mA Laserstrom überführt werden.

Eingangsgröße	Auflösung	Ausgangsgröße	Auflösung
0-4095 mV	1mV	0-150 mA	38 μ A

Tabelle 3-7: Anforderungen an die Steuerelektronik für den Laser.

Wiederholgenauigkeit des Laserstromes:

Dabei ist zu beachten, daß die Schaltung den Laserstrom mit einer ausreichenden Genauigkeit reproduziert, um die exakte Wellenlänge des Laserlichtes sicherzustellen. Es ist eine Wellenlängengenauigkeit von 10 pm oder besser wünschenswert. Dies entspricht etwa 0,5 mA Änderung des Laserstromes.

Zulässiges Rauschen des Laserstromes:

Das Rauschen des Stromes so klein zu halten, daß die Messung davon nicht beeinträchtigt wird. Die 12-Bit Auflösung des DA-Wandlers entspricht einer

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung

Auflösung des Laserstromes von $38 \mu\text{A}$ und stellt bei diesem System die Genauigkeitsgrenze dar. Das Rauschen der Schaltung sollte diese Grenze nicht beeinträchtigen und deshalb deutlich kleiner sein als $38 \mu\text{A}$.

3. Photodiodensignal:

Der von der Photodiode erzeugte Strom beträgt typischerweise $0\text{-}1\text{mA}$ und soll in eine Spannung von $0\text{-}4,095 \text{ V}$ übertragen werden.

Eingangsgröße	Auflösung	Ausgangsgröße	Auflösung
$0\text{-}1\text{mA}$	$2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mA}$	$0\text{-}4095 \text{ mV}$	1mV

Tabelle 3-8: Anforderungen an die Meßelektronik für den Photostrom.

Wichtig ist hierbei wiederum die Ausnutzung des 12 Bit Auflösungsvermögens des AD-Wandlers. Deshalb sollte das Rauschen der Schaltung deutlich unterhalb $0,25 \mu\text{A}$ liegen. Eine Absorption von $2,5 \cdot 10^{-4}$ stellt somit eine vom AD-Wandler gegebene Auflösungsgrenze dar. (Die PC-gesteuerte Messung hatte insgesamt eine Auflösungsvermögen von $1 \cdot 10^{-4}$ erreicht).

4. Temperaturmessung

Die Anforderung ist eine hohe Genauigkeit der Temperaturregelung des Laser über die Lebensdauer des Sensorsystems, da von der Temperatur die Wellenlänge des vom Laser emittierten Lichtes abhängt. Die Anforderung an die Wellenlängengenauigkeit liegt bei 10 pm . Dies entspricht $0,1^\circ\text{C}$ Temperaturänderung.

Für die Temperaturmessung ist beispielsweise ein PT100-Widerstands-Meßfühler geeignet. Um die absolute Regel-Genauigkeit von $0,1^\circ\text{C}$ einzuhalten, soll die Schaltung zur Temperaturmessung eine Temperaturauflösung von $0,01^\circ\text{C}$ ermöglichen. Die Genauigkeit wird in diesem Fall nicht vom AD-Wandler begrenzt. Bei einer Meßspanne von beispielsweise 40°C erhält man bei 12-Bit Auflösung eine ausreichende Temperaturauflösung von $0,01^\circ\text{C}$.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

Eingangsgröße	Auflösung	Ausgangsgröße	Auflösung
$104\Omega - 120\Omega$	3,85 mΩ	0-4095 mV	1mV
10 °C - 50 °C	0,01 °C	0-4095 mV	1mV

Tabelle 3-9: Anforderungen an die Meßelektronik für die Temperaturmessung.

5. Peltiersteuerung

Der Betrieb des Peltier-Elementes erfordert, daß die Schaltung aus 0 bis 4,095V eine Spannung von -2 bis +2V, bei einer Belastbarkeit von 3A erzeugen muß, um sowohl Kühlung, als auch Heizung des Lasers zu ermöglichen. An Genauigkeit und Auflösung der Schaltung brauchen keine besonderen Anforderungen gestellt werden, da der Peltierstrom durch einen Regelalgorithmus ständig korrigiert wird. Für den Regelalgorithmus ist es von Vorteil, wenn ein linearer Zusammenhang zwischen DA-Steuerspannung und Peltierstrom besteht. Da relativ hohe Ströme fließen können, besteht die Gefahr, daß EMV-Probleme mit den anderen Schaltungsteilen entstehen.

Eingangsgröße	Auflösung	Ausgangsgröße	Auflösung
0-4095 mV	1mV	± 2 A	10 mA

Tabelle 3-10: Anforderungen an die Steuerelektronik für das Peltierelement.

Schaltungsbeschreibung

In diesem Teil der Arbeit sollen die einzelnen Schaltungsteile beschrieben werden, ohne im einzelnen die Überlegungen zur Dimensionierung der Bauteile oder Übertragungskennlinien von Meßverstärkern zu erläutern, solange es für das Verständnis der Schaltungen nicht notwendig ist.

Laserstrom

Der Laserstrom soll von 0 bis 200mA in möglichst kleinen Stufen verstellbar sein. Dazu wird vom D-A Wandler ein Spannungssignal von 0-4,095V vorgegeben. Darüberhinaus soll ein gewisser Schutz der Laserdiode gewährleistet sein. Diese Vorgaben sind in der Schaltung in Abb. 3-32 umgesetzt.

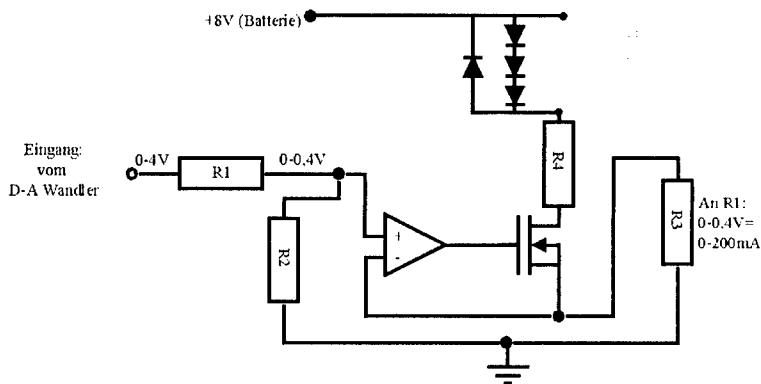


Abb. 3-32: Ansteuerung der Laserdiode. Die Eingangsspannung wird auf 1/10 geteilt.

Der Operationsverstärker ist am Lastwiderstand R3 rückgekoppelt, und steuert den Transistor so, daß an R3 die gleiche Spannung anliegt. Dies führt zu einem zur Eingangsspannung proportionalen Strom durch R3, durch den Transistor, sowie R4 und damit auch durch die Laserdiode. Der grau unterlegte Teil kennzeichnet eine Schutzschaltung und hat im regulären Betrieb keine Funktion.

Die Eingangsspannung vom DA-Wandler wird am Spannungsteiler R1, R2 auf 1/10 geteilt und an den nichtinvertierenden Eingang eines Operationsverstärkers gegeben. Der invertierende Eingang des Operationsverstärkers ist mit dem Meßwiderstand R3 verbunden. Der Transistor ist mit seinem Gate mit dem Ausgang des Operationsverstärkers verbunden und wird so durchgesteuert, bis an R3 die gleiche Spannung anliegt, wie am nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers. Dieser Strom durch R3 fließt dann durch die Laserdiode, wobei gilt: $U_{DA} = 10 \cdot U_{R3} =$

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

$$10 \cdot R_3 \cdot I_{LD} \text{ oder } I_{LD} = U_{DA} / (R_3 \cdot 10)$$

Die restlichen Bauteile dienen als Schutzschaltung für die Laserdiode:

Der Widerstand R_4 stellt eine Strombegrenzung dar, Die Diode D_1 schützt die Laserdiode bei Verpolung der gesamten Schaltung. Die Dioden D_2-D_4 schützen die Laserdiode vor Überspannung und zu hohen Strömen, da sie ab einer Spannung von 2,1V zu leiten beginnen. Zusätzlich begrenzen sie die Spannung bei falsch angeschlossener Laserdiode, was bei den häufig umgestellten Versuchsanordnungen versehentlich vorkommen kann.

Photodiodenverstärker

Um die Lichtleistung der Laserstrahlung zu messen wird der Strom an der Photodiode bei 0V Diodenspannung, also der Kurzschlußstrom gemessen. Der Verstärker für die Photodiode soll aus dem Photostrom, der je nach Optik im Mikroampere aber auch im Milliampere-Bereich liegen kann, so rauscharm wie möglich in eine dazu proportionale Ausgangsspannung von 0 bis 4,095 Volt überführen. Dabei darf kein Offset der Ausgangsspannung auftreten, da die absolute Lichtintensität für die Signalnormierung erforderlich ist. Abb. 3-33 zeigt die Schaltung eines typischen Photodiodenverstärkers zur Lichtleistungsmessung.

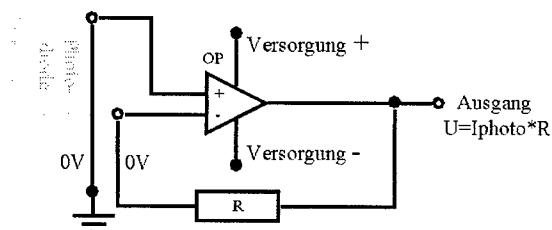


Abb. 3-33: Strom-Spannungsverstärker mit positiver und negativer Spannungsversorgung. Die Rückkopplung über R bewirkt eine Spannung von 0V an der Photodiode. Dazu fließt der Photostrom über R ab, so daß am Ausgang die Spannung $U=I_{photo} \cdot R$ anliegt.

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung

In Abb. 3-33 wird der Operationsverstärker mit einer positiven und einer negativen Spannung versorgt. Die Ausgangsspannung ist proportional zum Photostrom. Es ist dabei zulässig, die positive und die negative Versorgungsspannung unterschiedlich groß zu wählen. Die Funktion ist zum Beispiel auch bei kleiner negativer Versorgungsspannung (Versorgung -) gewährleistet, aber sie muß je nach OP Typ einen Mindestwert U_0 aufweisen. Da für den geplanten Batteriebetrieb keine negative Versorgungsspannung zur Verfügung steht, ergeben sich Probleme mit solch einer Schaltung. Diese löst der verwendete Schaltkreis durch Einführung einer Hilfsspannung, die ausreichend größer als 0 Volt ist (ca. 200mV)

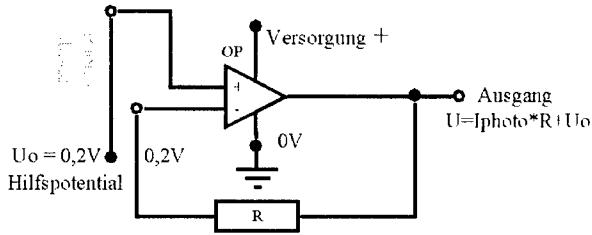


Abb. 3-34: Durch Verwendung eines Hilspotentials U_0 kann die Schaltung nach Abb. 3-33 für den Betrieb bei einer fehlenden negativen Versorgungsspannung angepaßt werden. Zur Ausgangsspannung addiert sich dann der Wert des Hilspotentiates U_0 .

Wie in Abb. 3-34 gezeigt, kann also der Strom-Spannungsverstärker nach Abb. 3-33 auch ohne negative Versorgungsspannung betrieben werden. Dabei entsteht ein entsprechender fester Offset U_0 , der sich zum Ausgangssignal addiert. Dieser kann

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

mit einem zweiten Operationsverstärker²⁷, der als Subtrahierer arbeitet, wieder abgezogen werden²⁸.

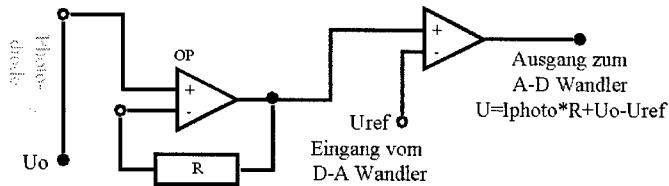


Abb. 3-35: Endgültige Form des Photodiodenverstärkers. Aufgrund der fehlenden negativen Spannungsversorgung für den Operationsverstärker muß das Hilfspotential U_o verwendet werden. Da sich U_o zum Signal addiert, wird eine Spannung U_{ref} mit dem zweiten Operationsverstärker (rechts) vom Signal subtrahiert. Im allgemeinen wird $U_{ref}=U_o$ gewählt.

Temperaturmeßfühler

Der Temperaturmeßfühler hat eine große Bedeutung für den zuverlässigen Betrieb des Sensorsystems. Nur bei der exakten Temperaturmessung stimmt die Wellenlänge des Lasers bei einem bestimmten Strom mit der Absorptionswellenlänge des Lasers überein. Dies ist entscheidend für das Auffinden der Absorptionslinie des Zielgases. Der Laser wird mit dem Laserstrom zwar über einen gewissen Bereich vor und nach

²⁷ Der zweite Operationsverstärker kann zusätzlich zur weiteren Verstärkung des Signals genutzt werden, dadurch wird eine Verteilung der Gesamtverstärkung auf zwei Operationsverstärker erreicht, was für die Signalqualität von Vorteil sein kann.

²⁸ Für die vorliegende Arbeit wurde dazu folgender Weg gewählt:

Es wurde der subtrahierende Operationsverstärker mit einem D-A Wandler verbunden. Dadurch kann nicht nur eine beliebige feste Spannung, sondern jeder beliebiger Spannungsverlauf vom Verstärkersignal abgezogen werden. Dies eröffnet für die Signalverarbeitung weitere Möglichkeiten. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden diese allerdings nicht weiter untersucht.

dieser Wellenlänge abgestimmt. Je genauer dieser Meßbereich jedoch eingehalten werden kann, desto genauer ist das Meßergebnis. Da die Halbwertsbreite der Absorptionslinien typischerweise mit $0,2^{\circ}\text{C}$ Temperaturänderung des Lasers überstrichen werden kann, soll die Temperatur während des Betriebes des Sensorsystems ohne Nachkalibrierung über Jahre hinweg mit einer Genauigkeit in dieser Größenordnung erfasst werden, also auf $0,1^{\circ}\text{C}$. Vorteilhaft ist sicher eine noch höhere Auflösung von $0,01^{\circ}\text{C}$, da sonst an den A-D Wandler die Anforderung gestellt wird, daß er Spannungen mit weniger als ein Bit Fehler messen kann. Da der A-D Wandler 4096 Einzelschritte auflöst, entsteht so ein Meßfenster von ca. 40°C bei einer Auflösung von 100Digits/ $^{\circ}\text{C}$.

Als Temperaturmeßfühler war zunächst ein NTC-Widerstand vorgesehen, jedoch sollte die Schaltung auch mit einem PT-100 Platinwiderstandsthermometer arbeiten können, da dieses bisher schon ohne Probleme am PC-gesteuerten Aufbau benutzt worden war. Verwendet wurde dazu zunächst die Schaltung nach Abb. 3-36.

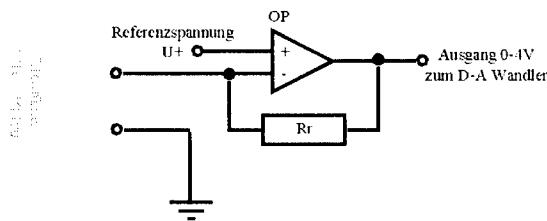


Abb. 3-36: Schaltung für die Temperaturmessung mit Widerstandsthermometern

Der Operationsverstärker liegt mit seinem nichtinvertierenden Eingang U+ an einem Spannungsteiler, und erhält somit einen konstanten Bruchteil der Betriebsspannung. Am invertierenden Eingang ist der NTC-Widerstand angeschlossen, die Ausgangsspannung U_a des Operationsverstärkers wird über den Widerstand Rr an den invertierenden Eingang rückgekoppelt. Dies hat zur Folge, daß die Spannung U_a solange ansteigt, bis am NTC die gleiche Spannung anliegt, wie am nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers. Der Strom durch den NTC fließt über den Widerstand Rr. Je kleiner der Widerstand des NTC ist desto höher muß

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

dieser Strom sein, da ja die Spannung am NTC konstant bleibt. Deshalb hängt die Spannung U_a vom NTC ab. Die Differenz $U_a - U_+$ ändert sich um den gleichen Faktor wie R_{ntc} . Im folgenden wird die Schaltung für den Betrieb mit NTC und PT100 Meßwiderständen diskutiert.

Beispiel für Temperaturmessung mit einem NTC:

Ein NTC-Widerstand besitzt einen negativen Temperaturkoeffizienten. Sein Widerstand sinkt also mit der Temperatur T und zwar näherungsweise nach (Glg. 3-2)

$$(Glg. 3-2) \quad R_{ntc} \propto \frac{1}{T^2}$$

Bei 20°C Temperaturänderung ändert der NTC seinen Wert typischerweise um 50%. Da U_+ ca. 1V gewählt wird und R_r so, daß U_a bei 20°C gleich 3V ist, so wäre $U_a - U_+ = 2\text{V}$. Bei 20°C Temperaturerhöhung steigt $U_a - U_+$ um 50% also auf 3V. Dann ist $U_a = 4\text{V}$. Die Auflösung des D-A Wandlers beträgt 1mV. 20°C sind demnach 2000 Schritte. Die Temperaturauflösung pro Digit ist etwa $1/100^\circ\text{C}$. Da der Temperaturkoeffizient des NTC nicht linear ist, ist die tatsächliche Auflösung je nach Temperatur teils besser und teils schlechter als $1/100^\circ\text{C}$. Nach [FEG 95] kann mit NTC's die geforderte Genauigkeit von $0,1^\circ\text{C}$ Langzeitstabilität zumindest nach einem Burn-In erfüllt werden.

Beispiel für Temperaturmessung mit einem PT100 Widerstand:

Bei 1°C Temperaturänderung ändert der PT100 seinen Wert um 3,850%. U_+ wird 0,3V gewählt²⁹. Um die zulässige Eingangsspannung für den AD-Wandler auszunutzen wählt man R_r so, daß U_a bei 20°C gleich 4V ist, so wäre $U_a - U_+ = 3,7\text{V}$. Bei 20°C Temperaturerhöhung steigt R_{PT} nur um $20 \cdot 3,850\% = 7,7\%$. Entsprechend sinkt $U_a - U_+$ um 7,7% also um 28mV. Die Auflösung des AD-Wandlers beträgt 1mV. Die Temperaturauflösung pro Digit ist also nur etwa $0,7^\circ\text{C}$.

²⁹ Der Meßstrom am PT100 soll 0,1 bis 0,3mA nach Herstellerangaben nicht überschreiten, damit keine merkliche Eigenerwärmung des PT100 an Luft auftritt. Da aber hier das PT100 direkt auf den Laserhalter aus Aluminium aufgeklebt ist, so daß eine wesentlich bessere thermische Ankoppelung erfolgt, wurden höhere Meßstöme bis 0,5mA zugelassen.

Als dritte Möglichkeit wurde ein LM335 Temperatursensor untersucht. Dieser wird mit einem Strom von typischerweise 1mA versorgt. Der Spannungsabfall $U_{lm335}(T)$ am LM335 ist dann mit (Glg. 3-3) gegeben³⁰.

$$(Glg. 3-3) \quad U_{lm335}(T) = 10mV \cdot T[K]$$

Der LM335 eignet sich daher direkt für den Anschluß an den AD-Wandler, so daß keine Meßschaltung erforderlich ist. Um die gewünschte Auflösung von 0,01 °C zu erreichen, reicht dies zwar nicht aus, in den Vorversuchen wurde aber darauf verzichtet. Um die absolute Genauigkeit von 0,1 °C zu erreichen, muß außerdem der eingeprägte Meßstrom stabilisiert werden.

Wie aus den Beispielen ersichtlich ist diese Meßschaltung für genaue Messungen mit einem PT100 Meßfühler nicht ideal, dennoch waren mit dieser Schaltung Temperaturmessungen mit einer besseren Genauigkeit als 0,7°C möglich. Indem der Mittelwert aus 16 einzelnen Temperaturmessungen als Meßwert verwendet wurde, konnte eine Genauigkeit von ca. 0,2°C erreicht werden.

Alle 3 Meßfühler wurden auf einem Peltierelement aufgeklebt, und die Ansprechzeiten gemessen (Abb. 3-37). Dabei erwies sich der PT 100 als schnellster Sensor und wurde deshalb ausgewählt³¹. Darüberhinaus ist beim PT100 auch ohne Burn-In Verfahren eine ausreichend gute Langzeitgenauigkeit zu erwarten. Zusätzlich besitzt der PT100 als einziger eine genormte Kennlinie (DIN EN 60751) und ist mit einer Genauigkeit von ±0,1 °C austauschbar. Für Testzwecke können der PT100 und das Peltierelement problemlos an die Temperatursteuerung des PC-Meßplatzes angeschlossen werden.

³⁰ Beispiel $T=0\text{ }^{\circ}\text{C}=273\text{ K} \Rightarrow U(273\text{ K})=2730\text{ mV}$

³¹ Es handelt sich um einen Keramik-PT100 in Planartechnik. Die schnellere Ansprechzeit des PT100 ist auf die dünne ebene Bauform zurückzuführen, wodurch einerseits ein besonders guter Wärmeübergang entsteht, wenn der PT100 auf eine ebene Fläche aufgeklebt wird, zum anderen ist die Wärmekapazität des PT100 klein.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

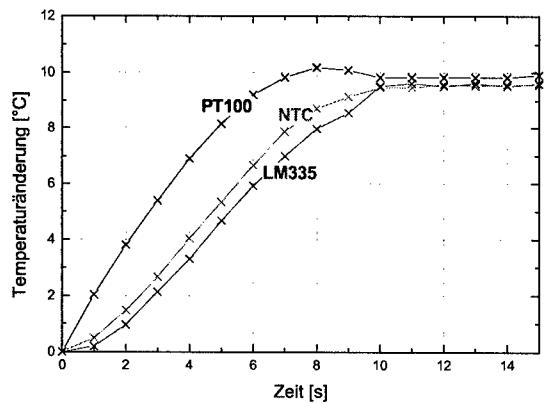


Abb. 3-37: Vergleich der drei Temperatursensoren bei einem Regelsprung von 10 °C.

Die Regelung erfolgte auf das PT100-Signal, NTC und LM335 sind mitgemessen.

Als feststand, daß der PT100 im Vergleich mit anderen Meßfühlern die besten Voraussetzungen für die Temperaturstabilisierung aufweist, wurde die im folgenden beschriebene, bessere Meßschaltung aufgebaut (Abb. 3-38).

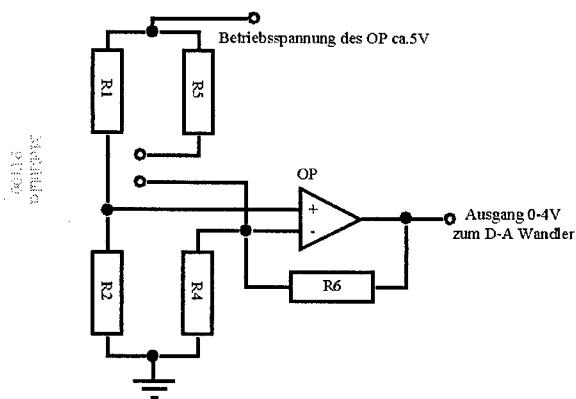


Abb. 3-38: Meßschaltung für die Temperaturmessung mit Widerstandsthermometern

Der PT100 sitzt jetzt in einer klassischen Wheatstone Meßbrücke. Da es für den Betrieb des Operationsverstärkers vorteilhaft ist, wenn die Eingangsspannungen beider

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung

Eingänge etwa der halben Betriebsspannung entsprechen, ist der PT100 in Serie mit dem Widerstand R5, so daß an beiden zusammen etwa die halbe Betriebsspannung abfällt. Der Widerstand R6 bestimmt die Verstärkung des PT100 Stromes. R4, R5 liegen in Serie mit PT100 und sind so dimensioniert, daß ein Strom von 0.5 mA fließt. Für 5V Betriebsspannung ergibt das für R5 5kΩ und R4 5,1 kΩ. R1 und R2 sind so gewählt, daß $\frac{R1}{R2} = \frac{R5 + R_{PT100}}{R4}$ bei der Temperatur T_0 . Also ist die Spannungsdifferenz am Eingang des OP gleich 0. Ändert der PT100 seinen Widerstand, so fließt über R6 aufgrund der Rückkopplung ein Strom, der diese Änderung kompensiert. Für den Strom an R6 gilt:

$$(Glg. 3-4) \quad I_{R6}(T) = \frac{\Delta U}{(R5 + R_{PT100}(T_0))} - \frac{\Delta U}{(R5 + R_{PT100}(T))}$$

mit

$$\Delta U = R1/(R1+R2)*U = 0,5*U$$

$$U = \text{Betriebsspannung } 5V$$

Die Ausgangsspannung ist dann: $I_{R6} * R6$

Man sieht in (Glg. 3-4), daß R5 eine große Rolle spielt³². Wäre R5 kleiner, so würde auch R6 kleiner bei gleicher Auflösung³³. Würde sich R5 geringfügig ändern, so hätte dies großen Einfluß. Dadurch würde die Langzeitstabilität der Temperaturmessung gefährdet. R5 wird jedoch benötigt, damit am Meßpunkt PT100 etwa die halbe Betriebsspannung eingestellt werden kann. Auf R5 kann aber verzichtet werden, wenn man die Brücke mit der halben Spannung versorgt, was leicht mit einem weiteren Operationsverstärker möglich ist (Abb. 3-39).

³² Beispiel: Temperaturänderung von 0 auf 1°C führt zu PT100 von 100Ω auf 100,385Ω. Mit $\Delta U = 2,5V$ und $R6 = 5k\Omega$ ergibt sich für I_{R6} mit (Glg. 3-4) $I_{R6} = 37nA$. Für die gewünschte Auflösung 0,01°C/mV benötigt man für R6 einen 2,7MΩ Widerstand.

³³ Mit $\Delta U = 2,5V$ und $R6 = 1k\Omega$ ergibt sich für IR6 mit (Glg. 3-4) $IR6 = 795 nA$. Für die gewünschte Auflösung 0,01°C/mV benötigt man für R6 einen 126 kΩ Widerstand.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

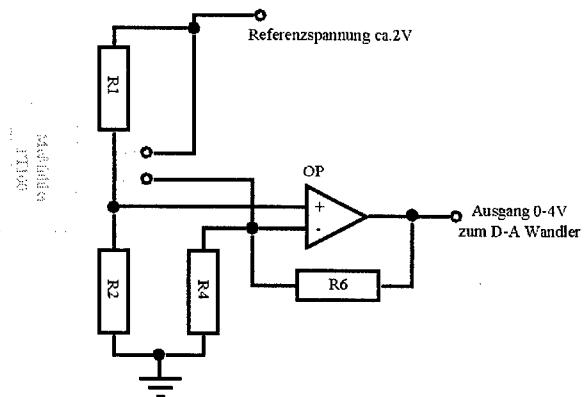


Abb. 3-39: Meßschaltung für die Temperaturmessung mit Widerstandsthermometern mit verbesselter Empfindlichkeit

Bei Änderung der Temperatur um 1°C ändert sich I_{R6} (Glg. 3-4, mit $R5=0$) um $1,51 \mu\text{A}$. Für $0,01^{\circ}\text{C}/\text{Digit}$ benötigt man für $R6$ einen $66 \text{ k}\Omega$ Widerstand.

Peltierstromversorgung

Transistor Brückenschaltung:

Zur Erzeugung sowohl positiver als auch negativer Spannungen aus einer Versorgungsspannung dient eine sogenannte Transistor Brückenschaltung, wie sie im grau unterlegten Teil von Abb. 3-40 dargestellt ist. Die Ansteuerung erfolgt so, daß für positive Spannung am Peltier-Element die Transistoren T1 und T4 leiten. Für negative Spannungen leiten entsprechend die Transistoren T2 und T3. Dazu muß die Spannung zwischen Peltier+ und der Basis von Transistor 1 etwas größer als 0 sein ($0,7\text{V}$). Gleichzeitig muß die Spannung zwischen Peltier- und der Basis von Transistor 4 kleiner als 0 sein ($-0,7\text{V}$). Für negative Spannung werden die Transistoren T1 und T4 ausgeschaltet, indem die Spannung zwischen Peltier+ und der Basis von Transistor T1 kleiner als $-0,7$ Volt und die Spannung zwischen Peltier- und der Basis von Transistor

T4 größer als 0,7 Volt gewählt wird³⁴. Dadurch werden gleichzeitig die Transistoren T2 und T3 leitend, da die Basis von Transistor T1 mit der Basis von Transistor T3 verbunden ist, sowie die Basis von Transistor T2 mit der Basis von Transistor T4, was die gewünschte Umpolung bewirkt.

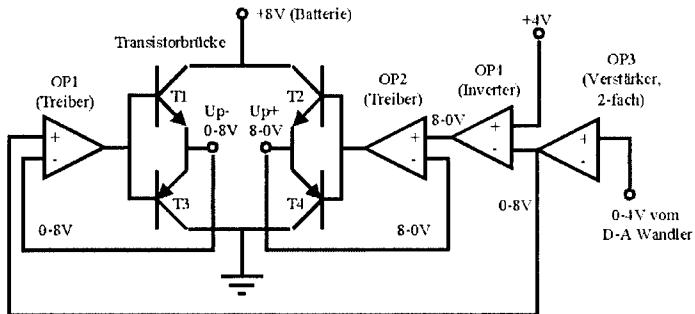


Abb. 3-40: Schaltung zum Ansteuern des Peltierelementes. Das Peltierelement wird an den Punkten Up+ und Up- angeschlossen

Ansteuerung der Transistor Brückenschaltung:

Der Ausgang von Operationsverstärker OP1 ist mit der gemeinsamen Basis von Transistor T1 und Transistor T3 verbunden. Der invertierende Eingang von Operationsverstärker OP1 ist mit dem Anschluß Peltier+ verbunden. Liegt nun eine Spannung am nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärker OP1, die größer oder kleiner als die Spannung am Anschluß Peltier+ ist, so steigt bzw. fällt die

³⁴ Es sollte beachtet werden, daß es einen Betriebsbereich von jeweils -0,7V bis +0,7V zwischen Basis und Peltieranschluß gibt, in dem keiner der Transistoren leitet. Das führt dazu, daß beim Betrieb des Peltierelementes mit sehr kleinen Spannungen ein Schwingen der Schaltung auftritt, da die ansteuernden Operationsverstärker OP1 und OP2 zwischen diesen Spannungen keine negative Rückkopplung erhalten. Dieses Problem kann jedoch durch geeignete zusätzliche schaltungstechnische Maßnahmen gelöst werden. Durch diese Schaltung ist aber andererseits sichergestellt, daß nie zwei zusammenhängende Transistoren, wie zum Beispiel T1 und T3 gleichzeitig leiten, was ja die Batterie kurzschließen würde.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

Ausgangsspannung von Operationsverstärker OP1. Dadurch wird Transistor T1 oder Transistor T3 eingeschaltet und der Basisstrom erhöht, bis die Spannung von Peltier+ der Spannung am nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärker OP1 entspricht. Deshalb liegt am Anschluß Peltier+ immer die gleiche Spannung Up+ wie am nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärker OP1 an. Analog liegt am Anschluß Peltier- immer die gleiche Spannung Up- wie am nichtinvertierenden Eingang des Operationsverstärkers OP2 an. Der Zweck der Schaltung ist es, die Spannung Up am Peltier-Element mit der Ausgangsspannung Uda des D-A Wandlers zu steuern. Die Beziehungen zwischen beiden Spannungen zeigt Tabelle 3-11.

	Kühlen	Neutral	Heizen
Uda [V]	0	2	4
Up+ [V]	0	4	8
Up- [V]	8	4	0
Up [V]	-8	0	8

Tabelle 3-11: Abhängigkeiten der einzelnen Spannungen am D-A Wandler und am Peltierelement voneinander.

Um diese Beziehungen zu realisieren muß am Eingang des Operationsverstärker OP1 also stets die doppelte Spannung anliegen, wie am D-A Wandler Ausgang. Der Operationsverstärker OP3 ist deshalb so beschaltet, daß er die Spannung des D-A Wandlers verdoppelt und an den Eingang des Operationsverstärker OP1 weitergibt. Am Eingang des Operationsverstärkers OP2 soll die Spannung genau entgegengesetzt zu der am Operationsverstärker OP1 sein. Deshalb ist dieser über den Operationsverstärker OP4, der als Spannungsinverter geschaltet ist, mit dem Ausgang von Operationsverstärker OP3 verbunden.

2.3 Softwarekonzeption und Messungen

Die Software übernimmt alle Meß- und Regelaufgaben für das ganze Sensorsystem.
Diese sind:

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung

Für die Temperatursteuerung:

- Einlesen des Temperaturwertes
- Berechnung des Peltierstromes anhand eines Regelalgorhytmus
- Ausgabe des Peltierstromwertes

Für den Laser und die Photodiode:

- Ausgabe der Laserstromwerte
- Einlesen der Photostromwerte

Berechnung der Gaskonzentration aus den Photostromwerten

Ausgabe der berechneten Gaskonzentration per Display und RS232-Schnittstelle

Anfangs wurde das Programm ähnlich wie die PC-gesteuerte Messung mit Stromsteuerung (Abb. 3-19) konzipiert, wobei die Verarbeitungsgeschwindigkeit des Rechners beziehungsweise des Mikrocontrollers die benötigte Zeit für einzelne Programmschritte vorgab. Die Lösung dieser Probleme besteht darin, einen Teil des Programmes einem genauen Zeitablauf zu unterwerfen. Mikrocontroller stellen hierfür die sogenannten Interrupts zur Verfügung.

Das zugehörige Programm gliedert sich daher in zwei Teile, wie in Abb. 3-42 gezeigt:

Der erste Teil ist die Interrupt-Routine:

Die Interrupt-Routine hat große Ähnlichkeit mit dem PC-Programm für die Messung mit Temperaturvariation (Abb. 3-4), obwohl hier wegen der schnelleren Messung der Strom variiert wird. In der Interrupt-Routine ist der zeitliche Ablauf der Messung geregelt und die Temperaturregelung realisiert. Darüber hinaus werden die Meßwerte erfaßt und dann an die Hauptroutine zur Verarbeitung übergeben. Im einzelnen ist hier festgelegt zu exakt welcher Zeit sich bestimmte Vorgänge wiederholen, wie Temperatur messen und Peltier-Strom nachregeln, sowie der zeitliche Verlauf für den Laserstrom und die Zeitpunkte zum Messen des Photostromes. Dieser zeitlich festgelegte Ablauf ist Voraussetzung für das Funktionieren der Temperaturregelung mit einem PID-Algorithmus. Abb. 3-41 zeigt diesen Ablauf in der Interrupt-Routine anhand des Laserstromes. Der Laser soll möglichst die Messung unter immer gleichen Startbedingungen ausführen. Die richtige Temperatur des Laserhalters ist dafür zwar eine ausreichende Grundvoraussetzung. Es hat sich aber gezeigt, daß es für hohe

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

Genaugkeitsanforderungen nicht nur auf die Temperatur des Laserhalters ankommt. Einen kleinen Einfluß hat die Zeit seit dem Ende der letzten Messung, bzw. die Vorgeschichte des Laserstromes. Dies kann darauf zurückgeführt werden, daß der Laser zwischen zwei Messungen eine geringfügige Abkühlphase durchläuft. In dieser wird der Temperaturgradient zwischen dem Laserchip und dem Laserhalter, der ja nahezu konstante Temperatur hat, abgebaut³⁵. Dieser Effekt wirkt sich auf die Kennlinie der Laserleistung aus und erschwert die Normierung der Meßkurve.

³⁵ Es kann mit einer Näherungsrechnung gezeigt werden, daß allein der Abstand zwischen dem Lasergehäuse und dem Peltierelement bei einer konstanten Verlustleistung des Lasers von 100mW einen Temperaturunterschied im Bereich von 1/10°C hervorruft (Abstand Peltier-Laser 5mm, Querschnitt des Halters 2x10mm, Material Aluminium). Die thermische Masse des Laserhalters bewirkt, daß es etwa 200ms dauert, bis mit 100mW eine Erwärmung um 0,1°C erfolgt. Deshalb hat neben dem Laserstrom und der Temperatur des Laserhalters auch die zeitliche Vorgeschichte des Laserstromes eine Bedeutung für die tatsächliche Temperatur des Laserchips zu einem bestimmten Zeitpunkt. Dabei kommen noch eine Kette weiterer Wärmeleitwiderstände und Wärmekapazitäten im Übergang vom Halter zum Gehäuse, im Gehäuse und im Chip selbst hinzu. Dies ist die Ursache dafür, daß der Laser im Pulsbetrieb höhere Lichtintensität liefert als bei konstantem Betriebsstrom.

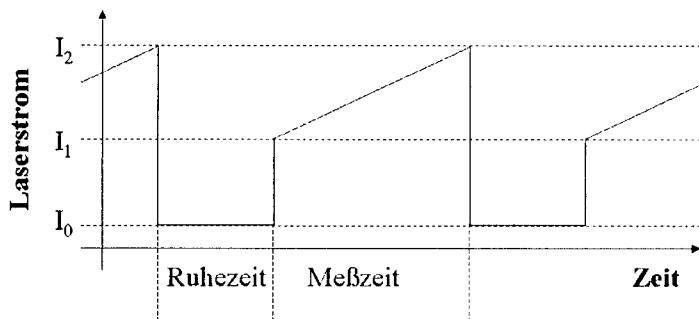


Abb. 3-41: In der Interrupt-Routine erzeugter Verlauf des Laserstromes. Durch die Interruptsteuerung werden die Zeitabläufe des Laseroptischen Gasdetektors geregelt. Anschaulich lässt sich das am Beispiel des Laserstromes darstellen. In der Meßzeit wird der Laserstrom von einem Anfangswert kontinuierlich bis zu einem Schlußwert erhöht. Dabei wird der Photostrom gemessen. In der Ruhezeit werden die Meßwerte als Array von typischerweise 100 Meßpunkten an die Hauptroutine übergeben. Zusätzlich wird in der Ruhezeit die Temperatur des Laserhalters gemessen und Abweichungen vom Sollwert durch Änderung des Peltierstromes gegebenenfalls angepaßt.

Der zweite Teil ist die Hauptroutine:

Sobald der Laserstrom in der Interrupt Routine einen Meßzyklus erfahren hat, können die Werte des Photostromes an die Hauptroutine übergeben werden. In der Hauptroutine werden diese Meßwerte dann ausgewertet und die Absorptionsparameter bestimmt. Die Hauptroutine arbeitet nicht in einem exakten Zeitraster, sondern je nach Programmänge unterschiedlich schnell. Da im allgemeinen das Hauptprogramm während eines Zyklus der Interruptroutine die Auswertung nicht beendet, werden erst dann wieder Daten an die Hauptroutine übergeben, wenn die Auswertung durch die Hauptroutine beendet ist.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

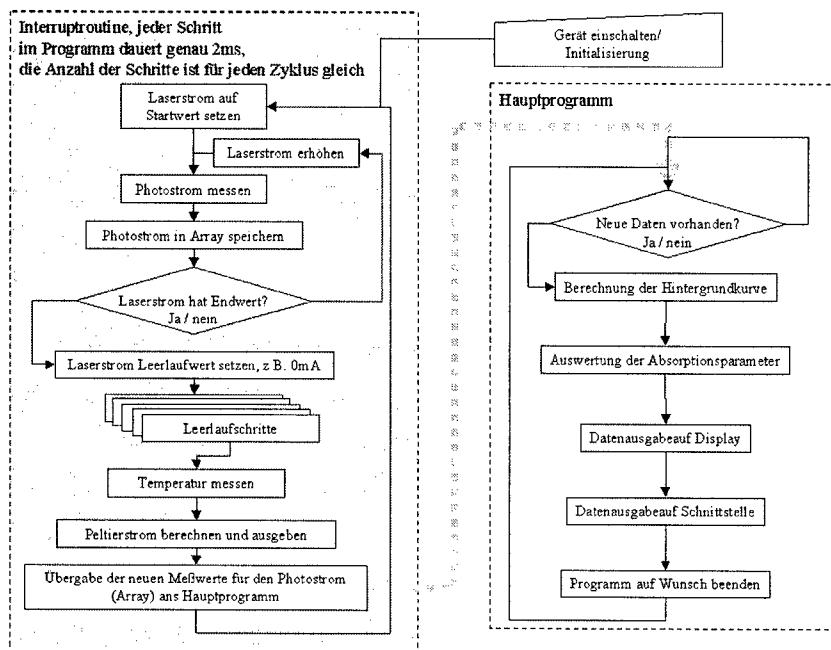


Abb. 3-42: Aufbau des Programmes für den Sensorbetrieb. Die Interruptroutine gibt den Zeitablauf für die Messung, aber auch für die Regelung der Temperatur vor.

Die erste Aufgabe zur schrittweisen Inbetriebnahme des Gerätes bestand in der Programmierung der Temperaturregelung. Da sie durch Software erfolgt, sind beliebige Regelverfahren schnell umsetzbar. Es wurde zunächst eine PID-Regelung konzipiert [SCH 91],[LUN 96],[UNB 97]. Dabei stellte sich heraus, daß eine PI-Regelung völlig ausreicht. Daher wurden weitergehende Konzepte wie z.B. Fuzzy-Regelung [ALT 93] nicht mehr untersucht.

Eine Ergänzung des verwendeten Reglers ist, daß die Regelung nur in einem bestimmten Bereich um den Arbeitspunkt eingesetzt wird. Bei zu großer Abweichung wird einfach auf volles Heizen oder Kühlen geschaltet.

Besonderes Augenmerk muß bei der Programmierung auf die Eigenheiten des einfachen 16Bit-Mikrocontrollers gelegt werden. Das bedeutet, daß möglichst mit ganzen 16Bit Zahlen gearbeitet wird. Wahlweise positiv ganzzahlig 0-65535(WORD-Variable) oder von -32767 bis 32767(integer-Variable). Schon durch einfache Division treten schnell Probleme zumindest mit der Genauigkeit auf: z.B: $65535/32768=1$, weil der Rest hinter dem Komma schlicht abgeschnitten wird. Bei Multiplikation und Addition wird der zur Verfügung stehende Wertebereich leicht überlaufen. Fatal ist, daß dabei keine Fehlermeldung generiert wird. Es wird lediglich der darstellbare Rest der Zahl als Ergebnis vorgelegt. So ist beispielsweise $65535+1=0$. Bei einer Temperaturregelung kann das dazu führen, daß statt einem notwendigen Heizvorgang plötzlich auf volle Kühlung gestellt wird. Eine mögliche Strategie wäre nun, den Wertebereich nur teilweise zu nutzen, um so derartige Überläufe zu vermeiden. Daraus resultiert dann eine geringere Genauigkeit. Im Falle des PI-Reglers wäre zum Beispiel die Temperatur nur auf 0.5°C stabil. Als Alternative bleibt nur Möglichkeit, die Rechenoperationen ständig auf Überläufe zu überwachen. Das bedeutet, daß vor der Durchführung einer Rechenoperation untersucht wird, ob sie zu einem Überlauf führt. Gerade bei der Temperaturregelung besteht der Hauptteil des Programmes in solchen Abfragen. Der Mikrocontroller bietet zwar die Möglichkeit, Fließkommazahlen zu verwenden. Diese benötigen jedoch den doppelten Speicherplatz einer normalen 16Bit-Zahl und Rechenoperationen dauern durchschnittlich 4mal so lange. Für schnelle Routinen ist dies daher möglichst zu vermeiden. Das komplette Programm für die Methangas-Messung kommt zum Beispiel in der Endfassung mit einer einzigen Fließkomma-Berechnung pro Einzelmessung aus.

Die Einstellung der Regelparameter erfolgte nach der Methode von [SCH 91], wobei der I-Teil ausgeschaltet wird, und der P-Teil so lange erhöht, bis sich eine Regelschwingung einstellt. Aus diesem kritischen Wert können geeignete Näherungswerte für den P- und I-Teil einer PI Regelung abgeleitet werden.

Analog wurde die Laserstromsteuerung programmiert und anschließend die Signalaufnahme der Photodiode. Mit diesem ersten System wurden dann längere

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

Messungen durchgeführt, um die Stabilität des Verfahrens zu bestimmen.

Beschreibung der Hauptroutine

Die Hauptroutine hat die Aufgabe aus den Meßwerten für den Photostrom die Absorptionsparameter zu bestimmen. Dabei wird generell von einem lorentzförmigen Absorptionsprofil ausgegangen. Die gesuchten Parameter sind Tiefe und Halbwertsbreite der Linie. Die Tiefe der Linie entspricht der Gaskonzentration und ist daher besonders interessant. Dagegen gibt die Halbwertsbreite an, wie hoch der Gasdruck ist. Das Produkt aus Breite und Tiefe der Linie ist somit ein Maß für die Teilchendichte. Das Integral über die Absorptionslinie entspricht ebenso der Teilchendichte. Da es für die Messung von Drücken bereits sehr gute Sensoren gibt, sind also die Konzentration und die Teilchendichte von allen Meßwerten am bedeutendsten. Deshalb wird in der Hauptroutine versucht, diese beiden Werte möglichst genau aus den gemessenen Rohdaten zu bestimmen.

Auswertung durch Ableitung der Meßkurve

Eine einfache Möglichkeit ist es, die erste Ableitung der Rohdaten zu berechnen. Man kommt damit schnell zu einer Kurve, die wesentlich besser das Vorhandensein einer Absorptionslinie erkennen läßt als die zugehörigen Rohdaten. Sofort läßt sich die Position der Wendepunkte bestimmen, und damit die Halbwertsbreite. Die Berechnung der Nullstellen der 2. Ableitung liefert den Abstand der Wendepunkte.

Für die Lorentzverteilung (Glg. 2-14) ist der Abstand um den Faktor $\frac{1}{\sqrt{3}} \approx 0,577$

kleiner als die volle Halbwertsbreite (FWHM). Für die Gaußverteilung ist der Abstand um $\frac{1}{\sqrt{\ln 2}} \approx 1,20$ größer als FWHM. Bemerkenswert ist, daß die Gaußkurve einen

kleineren Abstand der Wendepunkte als FWHM hat und die Lorentzkurve einen größeren Abstand als FWHM. Dies läßt sich beim Betrachten beider Kurven (Abb. 2-7) nachvollziehen.

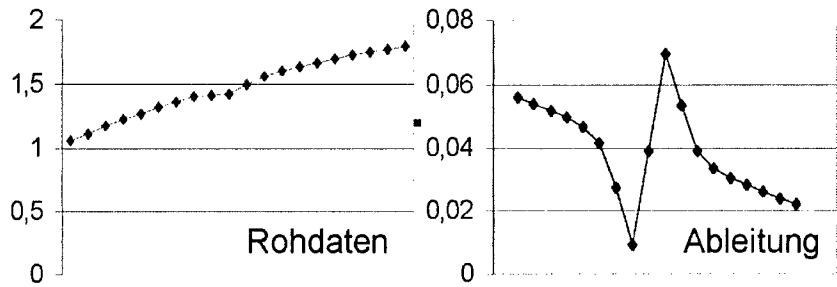


Abb. 3-43: Excel-Simulation einer typischen Kurve aus gemessenen Rohdaten. Um aus den Rohdaten das Lorentzprofil einer Absorptionslinie zu ermitteln, kann die Ableitung herangezogen werden. Man erkennt sofort, daß in der Ableitung das Absorptionsprofil besser sichtbar wird, als in den Rohdaten. Zusätzlich zeigt die Ableitung eine fallende Tendenz, was durch die Krümmung der Laserkennlinie verursacht wird.

Da die Kurve nur in Form diskreter Werte vorliegt, wird jeder Punkt der Ableitung aus der Differenz zweier benachbarter Meßpunkte errechnet. Deshalb addieren sich in der Ableitung die Rauscheffekte dieser beiden Meßpunkte. Gleichzeitig sind zwei benachbarte Meßpunkte im allgemeinen kaum voneinander verschieden. Deshalb ist in der Praxis die Ableitung wesentlich stärker verrauscht, als die Rohdaten. Um eine möglichst gute Auflösung aus den Meßdaten zu erzielen, ist daher die Bildung der Ableitung kein optimaler Weg³⁶.

Auswertung durch Bestimmung einer Hintergrundkurve und Normierung

Es ist besser wie bei der PC-Messung erst eine Normierung der Rohdaten durchzuführen. Abb. 3-44 zeigt die Vorgehensweise. Um die Normierung durchführen zu können wird erst eine Hintergrundkurve bestimmt. Diese soll möglichst genau dem Ergebnis entsprechen, welches eine Absorptionsmessung bei der Gaskonzentration 0 ergeben würde. Dazu würde es genügen, einmal eine Referenzmessung durchzuführen. Leider hat sich gezeigt, daß derartige Referenzmessungen mit der Zeit ungültig

³⁶ Dies wird verdeutlicht in einem Vergleich mit der folgenden Methode in Abb. 3-45.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

werden, das heißt, daß sich dieser Hintergrund ändern kann. Verantwortlich sind temperaturabhängige Interferenzen, Drift durch Alterung der Komponenten, Verschmutzung und Dejustage der Optik sowie Aufwärmzeiten bei Inbetriebnahme des Gerätes. Für eine Sensoranwendung wird allerdings Wartungsfreiheit gefordert. Deshalb ist es notwendig, daß die Bestimmung des Hintergrundes kontinuierlich erfolgt, möglichst ohne Kalibrierung durch die zusätzliche 0-Messung.

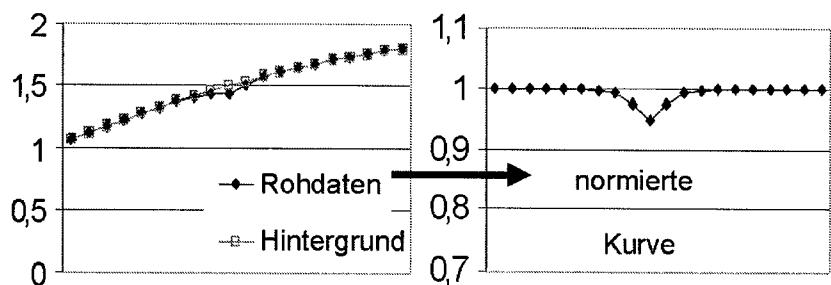


Abb. 3-44: Aus den gemessenen Rohdaten soll das Absorptionsprofil gewonnen werden. Die Abbildung zeigt eine Excel-Simulation dieses Vorganges. Zunächst wird versucht aus den Rohdaten einen Hintergrund zu generieren. Er entspricht einem Ausschnitt aus der Laser-Kennlinie aus der Abb. 3-20. Als Näherung wird dazu eine quadratische Funktion verwendet³⁷. Der Quotient aus Hintergrund und Rohdaten liefert dann die normierte Absorptionskurve.

Für die Bestimmung des Hintergrundes werden allerdings nicht alle Meßpunkte verwendet, sondern die Kurventeile vor und nach der Absorption, also ausserhalb der Linie als Stützpunkte verwendet. Dazu dienen die Kurvenabschnitte vor und nach der Absorptionslinie. In Abb. 3-44 wären dies beispielsweise die Punkte 1 bis 6 und 14 bis 20. Durch beide Abschnitte wird je eine Gerade gelegt. Da die Kurve aufgrund der Laserkennlinie gekrümmt ist haben diese beiden Geraden eine unterschiedliche Steigung. Aus der Differenz beider Steigungen läßt sich diese Krümmung berechnen. Ebenso läßt sich die Steigung der ganzen Kurve aus dem Mittelwert beider Steigungen berechnen. Sobald der Hintergrund vorliegt, wird die Transmission durch

³⁷ Da die Kennlinie eine Krümmung aufweist, reicht eine lineare Näherung nicht.

Kapitel 3

Experimentelle Realisierung

Quotientenbildung aus Meßkurve und Hintergrund berechnet. In der Transmissionskurve wird dann das Minimum gesucht. 1- Minimum ist die gesuchte Tiefe der Absorptionslinie.

Vergleich zwischen Auswertung mit Ableitung und Auswertung durch Normierung unter Berücksichtigung des Rauschens

Ein wesentlicher Vorteil der Auswertung durch Normierung liegt in der verbesserten Auflösungsfähigkeit gegenüber der Bewertung der Ableitung. Um dies zu zeigen ist in Abb. 3-45 ein Vergleich beider Methoden durchgeführt. Man erkennt in diesem Beispiel deutlich die Vorteile der Methode der Kurvennormierung, da hier die Rauschbreite kleiner ist, als der Signalhub. Dagegen zeigt die Ableitung einen kleineren Signalhub, als die zugehörige Rauschbreite³⁸.

³⁸ Eine erhebliche Verbesserung des Ableitungssignals ist allerdings möglich, wenn die Ableitung des Photodiodensignals analog erfolgt, wie dies z.B. bei Lock-In Verstärkern der Fall ist. Allerdings muß dann die Lichtintensität, die zur Bestimmung der Absorptionsstärke erforderlich ist, noch zusätzlich gemessen werden.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

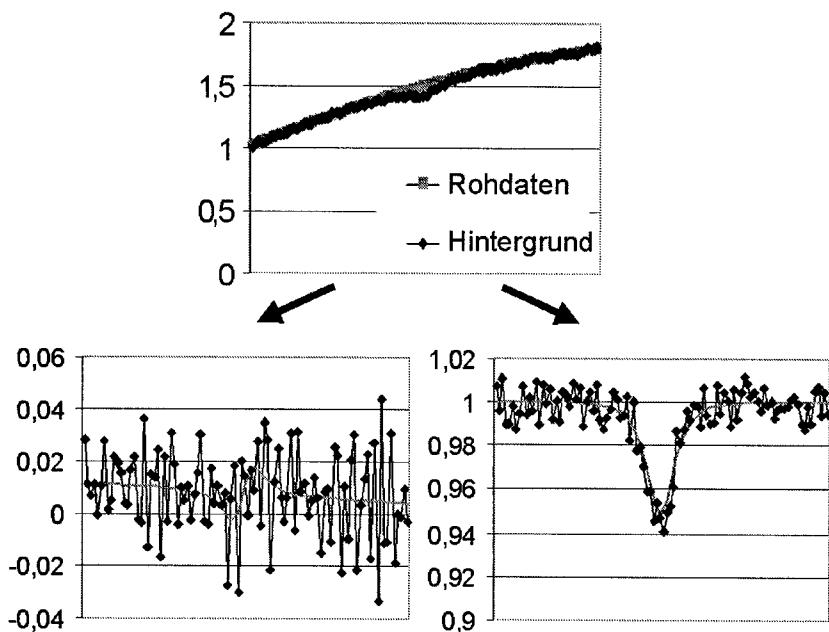


Abb. 3-45: Vergleich der beiden Methoden zur Signalgewinnung, links Ableitung des Rohsignals, rechts Normierung. Dazu wurde das Rohsignal mit einer Rauschfunktion überlagert, deren Rauschen halb so groß ist, wie die Absorptionsstärke, das heißt, das Signal-Rausch-Verhältnis (SNR) ist 2:1.

Gleichzeitige Auswertung von Ableitung und Normierung zur sicheren Identifikation von Absorptionslinien und für den Funktionstest

Die Bestimmung des Minimums der Transmission reicht nicht aus, um eine Absorptionslinie eindeutig zu identifizieren. Ein Minimum in der Transmission kann auch durch Rauschen oder Unregelmäßigkeiten in der Kennlinie verursacht sein. Liegt dagegen das Transmissionsminimum im richtigen Abstand zwischen einem Minimum und einem Maximum der Ableitung, so liegt mit Sicherheit eine Absorptionslinie vor. Deshalb ist dieses einfache Kriterium im Auswerteprogramm integriert. Sobald obige Bedingung zutrifft wird dies am Gerät durch eine Leuchtdiode oder im Display angezeigt. Leider ist es nicht für geringe Absorptionstiefe geeignet, da wie gezeigt die

Ableitung dann zu stark rauscht. Deshalb wird bei kleinen Signalen nur das Transmissionsminimum ausgewertet. Mit einem Prüfgas kann der Anwender jedoch jederzeit den Sensor auf Funktion überprüfen. Alternativ kann das Gehäuse von Laserdiode oder Photodiode mit dem Zielgas gefüllt werden. Dadurch kann eine kontinuierlicher Selbsttest während des Betriebes stattfinden.

Bestimmung geeigneter Laserstromverläufe

Die nächste Untersuchung galt der Verbesserung der Kennlinie, die sich bei der Messung ohne Gas zeigt. Gewünscht ist eine Kurve, die möglichst genau der Laserkennlinie entspricht. Wird eine Stromrampe nach Abb. 3-41 verwendet, ist dies nicht der Fall, wie (Abb. 3-46) zeigt. Wie in der Bildunterschrift schon erläutert fängt der Laserchip zum Zeitpunkt des Einschaltens an, sich zu erwärmen, was zu einer Verringerung der Lichtleistung führt. Gleichzeitig wird aber der Laserstrom erhöht, weshalb insgesamt die Lichtleistung dann doch ansteigt, allerdings mit verringriger Steigung. Um das Einschaltverhalten des Lasers zu untersuchen, wurde statt einer Stromrampe nach dem Einschalten der Laserstrom für 120ms konstant gehalten. Das Ergebnis zeigt Abb. 3-47. Direkt nach dem Einschalten beginnt die Lichtintensität abzunehmen, da sich der Laserchip erwärmt. Dies bedeutet nicht, daß sich der Laserhalter erwärmt, da dessen Temperatur sich aufgrund der hohen Wärmekapazität gar nicht so schnell ändern kann, und ansonsten durch die Temperaturregelung nach jedem Meßzyklus korrigiert wird. Der Grund ist vielmehr, daß sich auf dem Weg zwischen Laserchip und Lasergehäuse, und dann vom Gehäuse zum Halter ein Temperaturgradient ausbildet. Aus Abb. 3-20 geht hervor, daß die Lichtleistung des Lasers bei 40 °C etwa um 40% niedriger ist, als bei 20 °C. Somit ändert sich die Leistung des Lasers um 2%, wenn die Temperatur um 1 °C geändert wird. In Abb. 3-47 ändert sich die Lichtleistung um etwa 1% während der ersten 20 ms, was darauf schließen läßt, daß sich nach dem Einschalten zum Laserhalter ein Temperaturgradient von ca. 0,5 °C aufgebaut hat.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

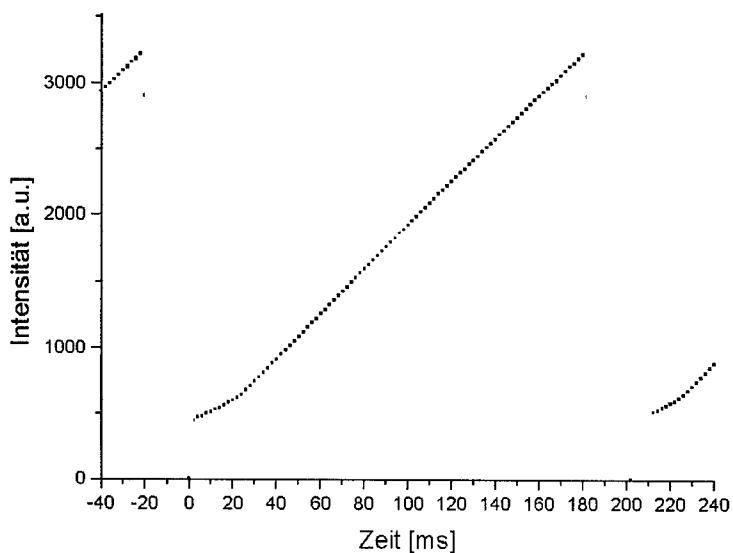


Abb. 3-46: Hier ist gezeigt, wie sich die Lichtintensität verhält, wenn der Laser nach einer Ruhezeit eingeschaltet wird und dann der Strom erhöht wird, wie es in (Abb. 3-41) dargestellt ist. Obwohl der Strom linear erhöht wird, folgt die Lichtintensität nicht diesem Verlauf, da mit dem Zeitpunkt des Einschaltens die Erwärmung des Laserchips einsetzt, was für den Zeitraum der ersten 20 ms einen gegenläufigen Effekt bewirkt.

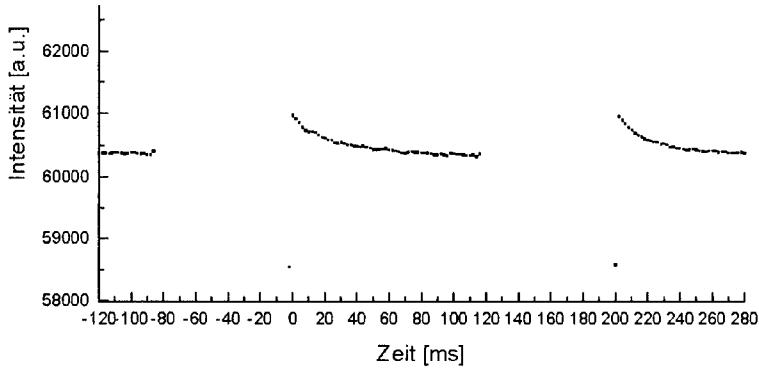


Abb. 3-47: Das Verhalten der Lichtintensität an einer Laserdiode nach dem Einschalten. Aufgrund der lokalen Erwärmung des Laserchips durch die in Wärme umgesetzte elektrische Verlustleistung verringert sich der Wirkungsgrad der Laserdiode.

Der beschriebene Effekt ist in den ersten 20 ms stets am stärksten. Im Falle der Stromrampe führt er dazu, daß die konvexe Kennlinie des Lasers in den ersten 20 ms in einen konkaven Verlauf gezwungen wird. Da der Effekt einige Prozent Abweichung in der normierten Kurve bewirkt stört er die Detektion von Absorptionslinien im Bereich unterhalb 1% erheblich. Daher wurde der Laser durch einen Strom I_0 während der Ruhezeit auf eine erhöhte Temperatur gebracht, so daß er bei Beginn der Stromrampe schon die passende Temperatur hatte. Leider erhöht dieses Verfahren den Gesamtstromverbrauch des Sensorsystems, welches ja tragbar und batteriebetrieben sein sollte, so daß die Betriebsdauer mit einer Batterie verkürzt wird. Zusätzlich muß der geeignete Strom während der Auszeit erst im Versuch ermittelt werden, denn er ist abhängig von den thermischen Gegebenheiten wie Laserhalter, Gehäuse und Bauart der jeweiligen Laserdiode. Als bessere Lösung zeigte sich ein anderes Verfahren. Da die Kennlinie nach ca. 20 ms stets in einen ausreichend geraden Verlauf übergeht, werden einfach die Meßwerte aus den ersten 20 ms nicht ausgewertet und die Rampe entsprechend um 20 ms verlängert. Damit ergibt sich ein Verlauf des Laserstromes wie in Abb. 3-48, der für alle weiteren Arbeiten zufriedenstellende Ergebnisse liefern konnte.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

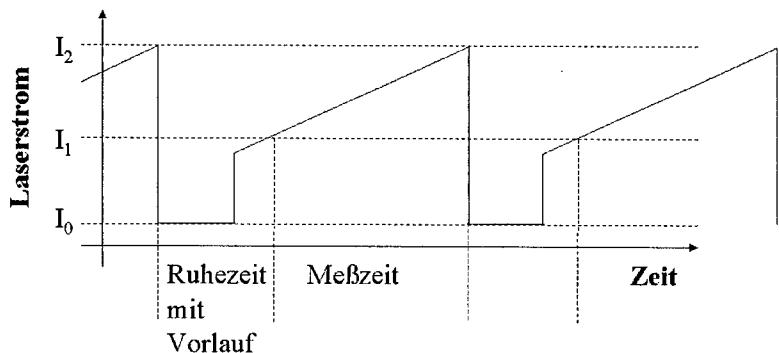


Abb. 3-48: Endgültiger Verlauf des Laserstromes für die Absorptionsmessungen. Der Strom I_0 während der Ruhezeit, in der keine Messung erfolgt, ist zunächst 0. Durch den Vorlauf von ca. 20-40 ms bei einer Meßdauer von 200 ms können die beschriebenen Einschalteffekte vermieden werden, wie sie entstehen, wenn der Verlauf aus Abb. 3-41 gewählt wird. Die Laserdiode wird dadurch während der Meßzeit gleichförmig erwärmt, wodurch die gemessene Intensität auch gleichförmig ansteigt.

Messung der Methankonzentration

Eine Messung von 0 bis 10000 ppm Methan wurde durchgeführt (Abb. 3-49). Dafür wurde der gleiche optische Aufbau wie bei der PC-gesteuerten Methanmessung verwendet. Das Ergebnis entspricht der Messung am PC-gesteuerten Meßplatz (Abb. 3-30), jedoch ist ein stärkeres Rauschen des Meßwertes zu verzeichnen. Die Auflösung des Konzentrationswertes ist nur noch 50 ppm gegenüber 20 ppm am PC-gesteuerten Meßplatz. Dies ist auf die vereinfachte Auswertemethode zurückzuführen. Während am PC einen Lorentzkurve auf die Meßwerte angepasst wurde, sucht der Mikrocontroller nur nach dem Minimum der Absorptionskurve.

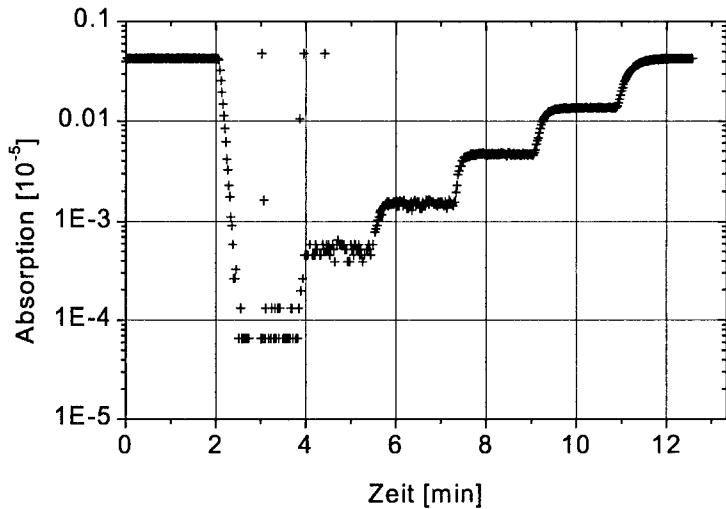


Abb. 3-49: Messung von Methan von 0 bis 10000 ppm analog Abb. 3-30, bei 1651 nm mit 10 cm Weg. Bei niedrigen Konzentrationen unter 333 ppm treten gleichzeitig völlig falsche Meßwerte auf, die auf die zum Zeitpunkt der Messung noch fehlerhafte Auswertesoftware des Mikrocontrollers zurückgeführt werden konnten. Bis auf diese ist es jedoch festzustellen, daß die Konzentrationstufe von 0 ppm auf 100 ppm meßbar ist.

Querempfindlichkeit

Nunmehr besteht die Möglichkeit dieses Sensorsystem auf Querempfindlichkeit zu testen. Aufgrund des Sensorprinzips sind keine Querempfindlichkeiten zu erwarten, da die Tiefe einer spezifischen Absorptionslinie des Methangases ausgewertet wird. Keines der Vergleichsgase weist eine Absorption im gemessenen Spektralbereich auf, außer Ethanol. Ethanol weist jedoch keine Absorptionslinie, sondern eine breite Bande auf [MOL 93]. Für das gemessene Spektrum bedeutet dies eine Änderung der Gesamttransmission, die aber durch die Normierung automatisch korrigiert wird. Dazu wurde mit einem Aufbau des Meßrohres wie in Abb. 3-29 Nummer 3 gezeigt das Sensorsystem an den Gasmeßplatz der Abteilung ZT KM 2 angeschlossen. Zugleich

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

lieferte ein SnO₂ Gassensor des Herstellers Figaro ein Vergleichssignal (Abb. 3-50).

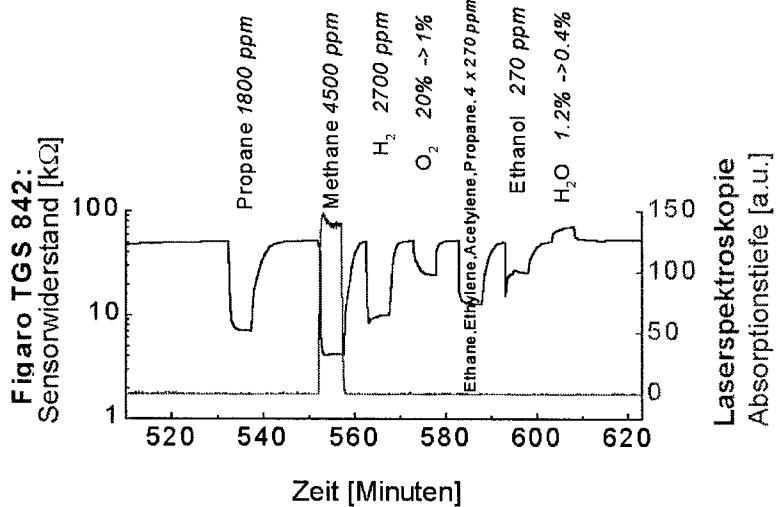


Abb. 3-50: Vergleich der Querempfindlichkeit des laseroptischen Systems zur Gasdetektion mit einem SnO-Sensor (Figaro). Verwendet wurden die Gase Wasserstoff, Sauerstoff, Wasser und einige Kohlenwasserstoffe. Dabei ergab sich keine meßbare Querempfindlichkeit des Laseroptischen Methansensors (untere Kurve).

2.4 Gewährleistung der Langzeitstabilität

Da es das Ziel war, einen wartungsfreien Sensor zu entwickeln, mußte untersucht werden wie und ob sich die Eigenschaften des Gerätes nach längerer Betriebsdauer ändern würden. Dazu war bereits bekannt, daß die verwendeten Siemens-Laserdioden eine größere Lebensdauer als 10^4 h haben, was einem Dauerbetrieb von über einem Jahr entsprechen würde. Unbekannt war, ob sich die Wellenlänge und die Kennlinie ändern, da für den eigentlichen Einsatz in der digitalen Nachrichtentechnik Änderungen, die in der Spektroskopie entscheidend sein können, keine Rolle spielen.

Als zweiter wichtiger Punkt tritt die Temperatursteuerung auf. Bei ungenügender Stabilität der Temperaturregelung würde nämlich ebenfalls die Wellenlängenabstimmung des Lasers im falschen Bereich arbeiten und die Absorptionslinie nicht mehr erfassen.

Durchführung der Dauermessung

Um die Langzeitstabilität des mikrocontrollergesteuerten Systems zu untersuchen, wurde eine Messung der Luftfeuchte bei 1308nm mit 20 cm Weg realisiert. Als Referenz wurden zwei Thermohygrographen (THG 1, THG 2) verwendet. Damit wurden die Luftfeuchte und die Temperatur am Sensor ständig aufgezeichnet. Die Luftfeuchte bestimmt der Thermohygrograph anhand der Längenänderung eines Haares. Das Gerät THG 1 besitzt ein synthetisches Haar, das Gerät THG 2 besitzt ein Roßhaar. Für den laseroptischen Sensor wurde ein Aufbau nach Abb. 3-29 Bild 1 gewählt, wobei für den Gaszulauf ein Miniaturventilator anstelle des Gummistopfens angesetzt wurde. Somit wurde die Luft im Meßrohr permanent durch Umgebungsluft ausgetauscht. Es ist von Vorteil, daß die Luftfeuchte ständig leichten Schwankungen (Tag/Nacht) unterliegt, denn damit ist es jederzeit möglich, die Funktion des Sensorsystems zu kontrollieren. Da die Raumtemperatur keinen großen Schwankungen ausgesetzt ist, genügt es die absolute Feuchtemessung mit dem Laser mit der Messung der Thermohygrographen zu vergleichen.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

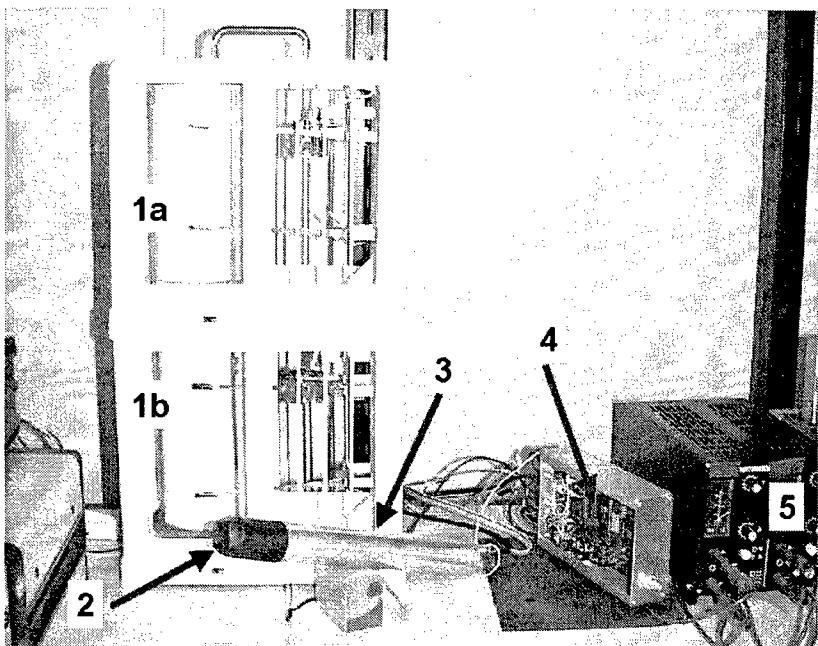


Abb. 3-51: Aufbau des Dauerversuches für Luftfeuchtemessung. 1a,b: Thermo hygrographen (Luftfeuchteschreiber), 2: Ventilator zur Belüftung des Meßrohres, 3: Meßrohr mit laseroptischem Sensor laut Abb. 3-29, 4: Microkontrollersteuerung, 5: Netzeil 8V

Über eine RS232 Schnittstelle war der laseroptische Luftfeuchtemesser mit einem Meß-PC verbunden, und lieferte jede Minute einen Meßwert der Luftfeuchte an den PC. Im PC wurden diese Werte dann lediglich abgespeichert und später ausgegeben. Die Meßwerte beinhalten mehrere Betriebsparameter des Sensorsystems. Für die Auswertung sind davon zwei wichtig:

1. Absorptionsstiefe aus einer Einzelmessung [10^{-5}]
2. Krümmung der Meßkurve

Vorversuche zur Luftfeuchtedauermessung

Bevor der Dauerversuch gestartet werden konnte waren Vorversuche notwendig. Dabei fiel auf, daß die laseroptische Messung zwar den gleichen Mittelwert aufwies, wie die Thermoxygraphen, daß aber der Meßwert periodischen Schwankungen unterworfen war, die mit der Temperatur des Meßrohres korrelierten. Abb. 3-52 zeigt eine Messung über Nacht, bei der die Luftfeuchte nahezu stabil war³⁹.

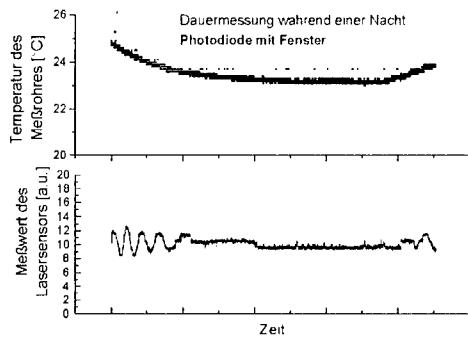


Abb. 3-52: Luftfeuchtemessung mit dem Lasersensor über Nacht. Obwohl die Luftfeuchte nahezu konstant war, oszilliert der Meßwert in bestimmten Zeitabschnitten. Die Temperatur ändert sich während genau dieser Zeitabschnitte.

Daher wurde auf einen Interferenzeffekt geschlossen. Der Verdacht fiel auf die verwendete Photodiode, da diese ein Gehäuse mit planparallelem Fenster besitzt. Sie wurde gegen eine Photodiode ohne Fenster aufgebaut war ausgetauscht. Nach dieser Änderung waren die Oszillationen des Meßwertes bei Temperaturänderung behoben. Dannach korrelierte die laseroptische Luftfeuchtemessung ausgezeichnet mit den Thermoxygraphen.

³⁹ Im allgemeinen ändert sich die Feuchte nur langsam, außer bei Wetterumschwüngen, wo sich die relative Feuchte in den Labors um mehr als 20% ändern kann, z.B. bei einem Gewitter. Dies liegt daran, daß die Laborluft klimatisiert ist. Da in der Nacht die Laborräume nicht betreten werden und die Türen geschlossen bleiben, ist ein schneller Luftaustausch unterbunden.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

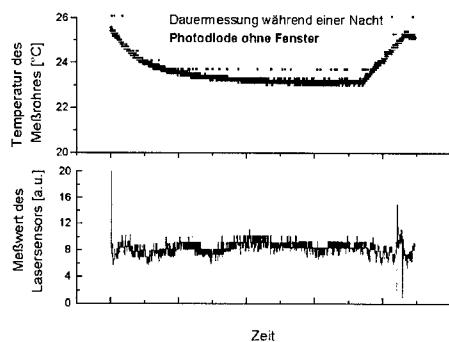


Abb. 3-53: Wiederholung des Experimentes von Abb. 3-52 mit einer Photodiode ohne Schutzfenster. Bei nahezu gleichem Temperaturverlauf unterbleiben die Oszillationen.

Durchführung der Luftfeuchtemessung über ein Jahr

Nachdem eine gute Stabilität des Meßsignals erreicht worden war, sollte in der folgenden Untersuchung das Verhalten im längeren Dauerbetrieb untersucht werden. Wichtig ist in diesem Zusammenhang vor allem, ob die Wellenlänge des Laserlichtes über einen so langen Zeitraum stabil gehalten werden kann, da die Auswertung der Absorption andernfalls prinzipiell unmöglich wird. Eine Änderung der Empfindlichkeit der Messung und der Stabilität des Nullpunktes ist dagegen tolerierbar, da dafür Gegenmaßnahmen möglich sind (Verlängerung des optischen Weges, Verbesserung des Auswerteverfahrens). Der Sensor wurde ein volles Jahr ununterbrochen betrieben. Die einzige Ausnahme bildet eine Kontrollmessung nach 4 Wochen, da nach einem Umbau im Labor der Sensor kein Absorptionssignal mehr fand. Die Ursache war eine kalte Lötstelle in der Temperaturmeßschaltung. Nach der Behebung des Fehlers⁴⁰ lief der Sensor weitere 51 Wochen. Der Sensor führt alle 1,5s einen Meßzyklus aus, jedoch wurde nur jede 40. Messung ausgegeben, um nicht zu große Datenmengen zu erzeugen.

⁴⁰ Bei der Behebung mußte der Sensor nicht neu eingestellt werden.

Ergebnisse der Luftfeuchtemessung über ein Jahr:

- Die Wellenlänge des Laserlichtes änderte sich um 15 pm/a (Picometer pro Jahr). Dies entspricht einer Temperaturänderung von $0,18 \text{ }^{\circ}\text{C}$ oder einer Stromänderung von 0.94 mA.
- Das laseroptische Spekrometer zeigte eine Drift des Meßwertes. Diese entspricht einer Absorptionsänderung von 1%.
- Die Intensität des Lichtes an der Photodiode hat abgenommen. Der Maximalwert am AD-Wandler lag zu Beginn der Dauermessung bei 4,0 V, nach der Dauermessung 3,65 V.

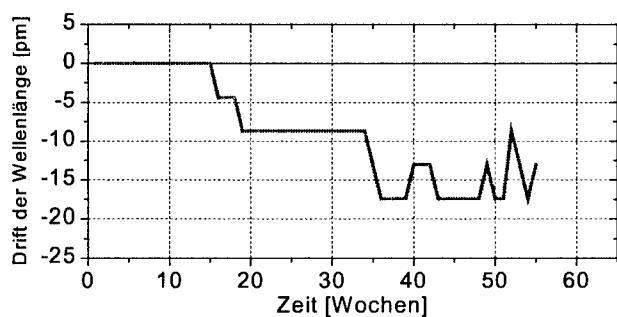


Abb. 3-54: Drift der vom Laser emittierten Wellenlänge über ein Jahr

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

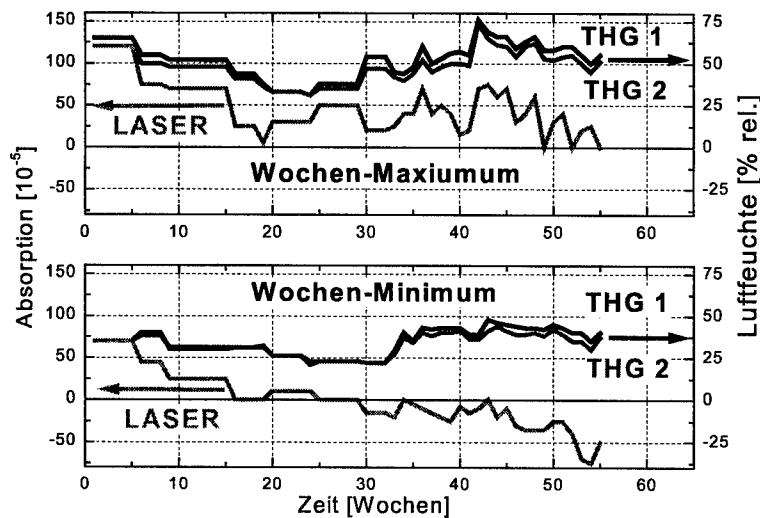


Abb. 3-55: Drift des Sensorsignales im Verlauf eines Jahres. Der Maximalwert und der Minimalwert der Luftfeuchte für jede Woche sind verglichen mit den Meßwerten von zwei Thermohygrographen (THG 1, THG 2).

Grund der Langzeitdrift des Sensorsignales

Eine Überprüfung des Sensorsignales zu Beginn der Dauermessung im Vergleich mit dem Signal nach Ende der Dauermessung zeigt Abb. 3-56. Man sieht, daß der Hintergrund in diesem Zeitraum nicht stabil geblieben war. Das Auswerteprogramm sucht nach einem lokalen Minimum in der Mitte der Kurve zwischen Punkt 45 und 60 und bildet die Differenz zu 1. Auf diese Weise kam es zur Drift der Meßwerte (Abb. 3-55).

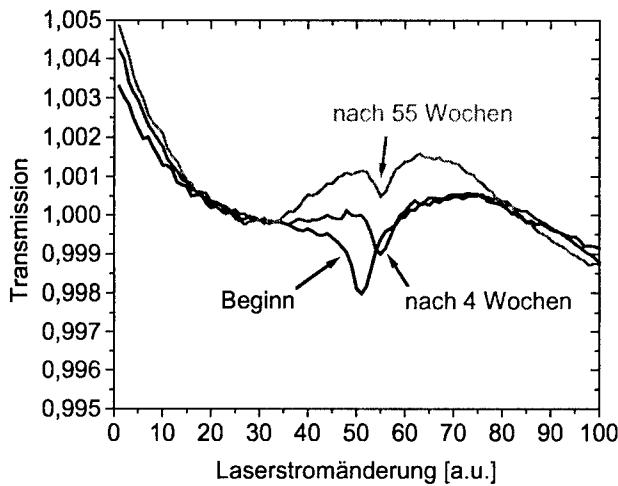


Abb. 3-56: Änderung der Transmissionskurve im Verlauf eines Jahres.

Die Bildung des Hintergrundes erfolgte wie beschrieben an Kurvenabschnitten vor und nach der Absorptionskurve. Hier wurde an den Punkten 10 bis 30 und an den Punkten 80 bis 100 die Steigung bestimmt. Aus beiden Steigungen wurde die Krümmung und Steigung für ein Polynom 2. Grades berechnet. Der konstante Anteil wurde am Punkt 25 ermittelt. Deshalb decken sich alle Kurven in (Abb. 3-56) in den Punkten 10 bis 30 und 80 bis 100 weitgehend und durchlaufen am Punkt 25 den Wert 1. Wie man sieht hat dieses Auswerteverfahren dazu geführt, daß eine Drift des Nullpunktes um über $2,5 \cdot 10^{-2}$ erfolgt ist. Gleichzeitig ist nach einem Jahr Betrieb das Meßsignal in vollem Umfang erhalten geblieben. Die Abweichung des Hintergrundes ist in der Größenordnung wie die bereits beobachteten Fabry-Perot Effekte durch das Lasergehäuse in Abb. 3-13.Tabelle 3-2.

Diskussion des Dauerversuches

Der Dauerversuch hat gezeigt, daß sich bereits der erste entwickelte laseroptischer Sensor für den Dauerbetrieb eignet.

Die Wellenlänge des Laserlichtes hat sich 15pm pro Jahr verändert. Dies ist etwa die Größe der Halbwertsbreite einer Absorptionslinie und muß bei der Auslegung von

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

laseroptischen Sensoren für den Dauerbetrieb berücksichtigt werden. Möglicherweise ist auch die Temperaturmessung verbesserungsfähig, beispielsweise durch Vierpunkt-messung des Temperatursensors.

Die Nullpunkt drift betrug 2,5‰. Dieser Wert kann mit einer besseren Auswertetechnik mit Sicherheit verbessert werden. Da es sich um einen Fabry-Perot Effekt des Lasergehäuses handelt, kann auch versucht werden, Laser ohne Gehäuse einzusetzen.

2.5 Methansensor zweiter Prototyp

Der erste mikrocontrollergesteuerte Sensor war sowohl für die Methangasmessung bei 1651 nm, als auch im Dauerversuch zur Luftfeuchtemessung erfolgreich erprobt worden. Die erste Version wies noch einige praktische Nachteile in der Leistungsfähigkeit und in der Handhabung auf:

- Drift des Meßwertes über ein Jahr zu groß
- Meßzelle bietet den Bauelementen Laserdiode und Photodiode keinen Schutz gegen Spritzwasser und starke Luftströmung (Temperaturstabilisierung wird erschwert)
- Stromverbrauch zu hoch für längeren Batteriebetrieb (8V/0,5A)
- sperrige Meßzelle⁴¹
- Batteriehalterung am Gerät ist nicht vorgesehen
- Mechanischer Aufbau nicht genügend robust, zu viele Kabel

⁴¹ Bei der Suche von Gaslecks im Freien werden laut Aussage von British Gas bei konkretem Verdacht Löcher in den Boden gebohrt, da sich das Gas unter Asphalt oder Beton ansammelt. Die Meßsonde sollte so schlank sein, daß sie in ein solches Loch paßt (Durchmesser 11-16 mm).

Konzept

Eine zweite verbesserte Version sollte als Gasdetektor zur Suche von Methangaslecks geeignet sein und die genannten Nachteile nicht mehr aufweisen. Das Gerät sollte ausserdem folgende Leistungsmerkmale aufweisen:

- tragbares Gerät
- Sensitivität von 100ppm Methan
- Betriebsdauer von 10 h mit einer Batterie
- Schlanke Bauform der Meßsonde, geeignet für Bohrlöcher ab 11 mm

Eine Sensitivität auf Methan von besser als 100 ppm war bereits im Labor erreicht worden. Durch den Einbau von Fenstern zum Schutz der Bauteile wurde eine Verschlechterung durch Fabry-Perot Interferenzen befürchtet. Um dem entgegenzuwirken wurde die Absorptionslänge von 10 cm auf 20 cm vergrößert. Die Absorption von 100 ppm Methan beträgt 0,0043/m. Bei 20cm Weg entsprechen 100 ppm 0.86% Absorption.

Aufgrund der Drift in der Langzeitmessung von Luftfeuchte war bekannt, daß der Nullpunkt auf Dauer nicht stabil ist. Die Drift betrug bei der Luftfeuchtemessung 2,5%. Für den neuen Aufbau wurde ein ähnlicher Wert erwartet. Da sich dieser Hintergrund langsamer als während eines Meßtages ändert, wurde ein Tastschalter vorgesehen, der zur Eichung auf den Wert 0 gedrückt werden kann.

Zur Reduktion des Stromverbrauches wurde ein kleineres Peltierelement eingebaut und die Schaltung für eine geringere Betriebsspannungen von 5,5-8 V statt 8-12 V ausgelegt, um sie mit 6V Akkus betreiben zu können.

Das Gehäuse des Mikrocontrollers wurde mit einer Halterung für gebräuchliche Akkus aus dem Camcorder Bereich versehen. Diese sind mit 6 V Nennspannung und verschiedenen Kapazitäten von 1,7 bis 5,0 Ah erhältlich.

Vom Gehäuse der Elektronik zur Meßsonde wurde ein flexibles Kabel mit Zugentlastung und Knickschutz verwendet.

Aufbau der Optik

Um den gewünschten sehr schlanken Aufbau zu realisieren wurde das Meßrohr nicht

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

wie bei der ersten Version (Abb. 3-27, Abb. 3-28, Abb. 3-29) mit einem Hohlspiegel ausgestattet. Stattdessen wurde die Photodiode am Ende und die Laserdiode am Anfang des Meßrohres eingebaut. Dies war auch dadurch möglich, daß die Laserdioden nunmehr mit integrierter Optik zur Verfügung standen (Abb. 2-28), und daher über einen kollimierten Strahl verfügten, der den Hohlspiegel als abbildendes Objekt unnötig macht. Der Halter für das Meßrohr und die Laserdiode auf dem Peltierelement wurde als Handgriff mit 32 mm Durchmesser ausgeführt. Das Meßrohr selbst, an dessen Ende die Photodiode von einem Fenster geschützt sitzt, wurde als gelochtes Rohr mit 8 mm Innen- und 10 mm Außendurchmesser ausgeführt. Das Rohr besteht aus Kohlefaserverbundmaterial um höchste Steifigkeit zu erreichen. Im Rohr verbindet ein Koaxialkabel mit 1,8 mm Durchmesser die Photodiode mit dem Handgriff. In Abb. 3-57 ist schematisch der Aufbau in der beschriebenen Form dargestellt, Abb. 3-58 zeigt ein Photo mit der Laserdiode auf dem Peltierelement und den Übergang vom Handgriff zum Meßrohr der Sonde

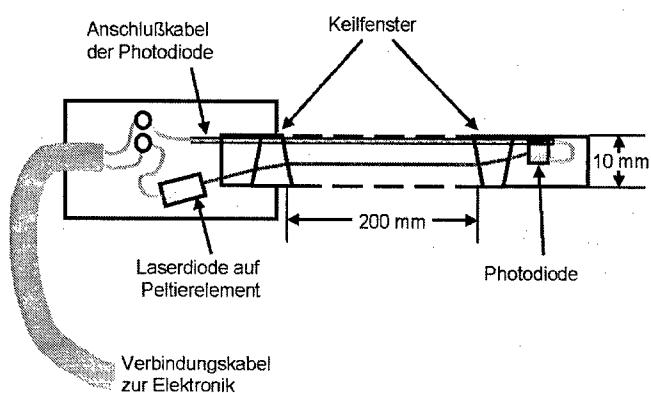


Abb. 3-57: Schema vom Aufbau der 2. Meßsonde mit schlankem Meßrohr und Keilfenstern.

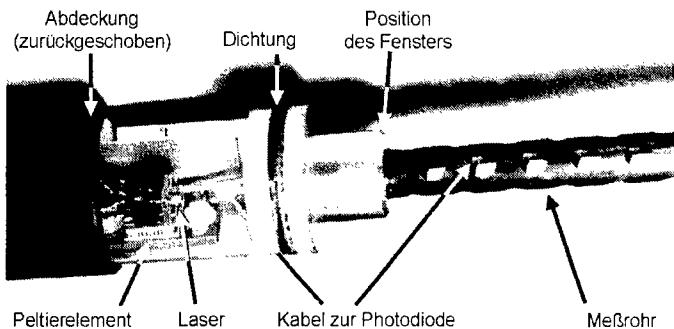


Abb. 3-58: Detailphoto der 2. Meßsonde

Auswahl und Einbau der Fenster

Der Aufbau mußte zum Schutz der Bauteile mit Fenstern ausgeführt werden. Aufgrund der zu erwartenden Fabry-Perot Interferenzen konnten keine planparallelen Fenster verwendet werden. Die Lösung besteht in der Entspiegelung der Fenster oder in keilförmigen Fenstern. Es war vorgesehen, die Fenster von der Seite des Meßweges her reinigen zu können. Bei Verwendung einer Anti-Reflex Beschichtung bestand die Befürchtung, die Beschichtung könnte nach einigen Reinigungen Schaden nehmen. Dadurch würde die Qualität der Messung aufgrund nachlassender Entspiegelung nicht mehr ausreichen.

Daher wurde die Variante mit keilförmigen Fenstern bevorzugt. In Vorversuchen stellte sich heraus, daß keilförmige Fenster aufgrund der Reflexe an den nicht entspiegelten Oberflächen zu erhebliche Interferenzen mit anderen optischen Komponenten führen können.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

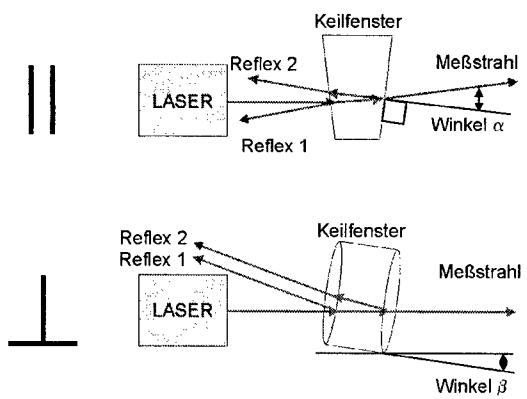


Abb. 3-59: Optimale Winkellage bei keilförmigen Fenstern. Vom Keilfenster selbst werden keine Interferenzen gebildet, jedoch unter Umständen von den eingezeichneten Reflexen 1 und 2.

Unter Beachtung der Einbaulage können keilförmige Fenster so eingebaut werden, daß diese Interferenzen minimiert werden. Bei geeigneter Wahl der Winkel α und β gelingt es, störende Rückreflexe in den Laser oder andere optische Komponenten zu vermeiden. In Vorversuchen im Laboraufbau auf einer optischen Bank zeigte sich, daß es nicht genügt, α so zu wählen, daß Reflex 1 und Reflex 2 wie in (Abb. 3-59) symmetrisch zu Laserstrahl liegen. Es erwies sich als notwendig, den Winkel β ungleich 0 zu wählen, um die Reflexe zusätzlich vom Laser wegzulenken. β darf aber nicht zu groß gewählt werden, da dann die Intensität der Reflexe größer wird, bis hin zur Totalreflexion. In den Vorversuchen wurde der gesamte optische Aufbau aus Laserdiode, zwei Fenstern und Photodiode so lange optimiert, bis störende Interferenzen kleiner als die Absorption von 50 ppm Methan wurden, also kleiner als 0,43% Transmissionsänderung.

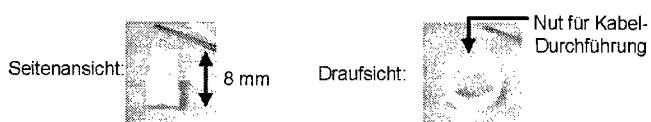


Abb. 3-60: Quarzglasfenster (10° Keilwinkel)

Der verwendete Keil hat einen Keilwinkel $\delta = 10^\circ$ und besteht aus Quarzglas. Der Meßstrahl ($\lambda=1651$ nm) wird vom Keil um $5,06^\circ$ abgelenkt. Die optimalen Winkel waren $\alpha = 7,5^\circ$ und $\beta = 6^\circ$. Die Keilfenster wurden in der Glaswerkstatt der Siemens AG/Neuperlach aus einem großen Keil von der Fa. Edmund Scientific [EDM 98] mit einer Bohrkrone ausgesägt. Für die Kabeldurchführung wurde eine Nut eingesägt.

Justierung der Optik

Wie aus Abb. 3-61 ersichtlich, lässt sich der Laserhalter in Langlöchern nur in einer Ebene verschieben. Die zweite, dazu senkrechte Richtung wird durch Drehen des Meßrohres eingestellt. Dies ist möglich, da der Lichtstrahl wegen des keilförmigen Fensters einen Knick erfährt. Die Richtung, in die der Strahl abgeknickt wird, ist abhängig von Orientierung des Keiles. Ist die Einstellung gefunden, wird das Meßrohr in den Handgriff eingeklebt.

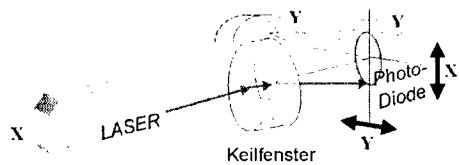


Abb. 3-61: Prinzip der Justierung der Optik: X-Richtung durch Verschieben des Lasers und Y-Richtung durch Verdrehen des Keilfensters.

Gesamter Aufbau des 2. Prototyp

Der gesamte Aufbau ist als tragbares Meßgerät zum Aufspüren von Methanlecks konzipiert. Daher verfügt es über einen Trageriemen und ein von oben ablesbares Display. Die Meßsonde ist über 1m hochflexiblem Kabel mit der Elektronik verbunden. Der Akku ist an der Geräteunterseite aufgesteckt.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

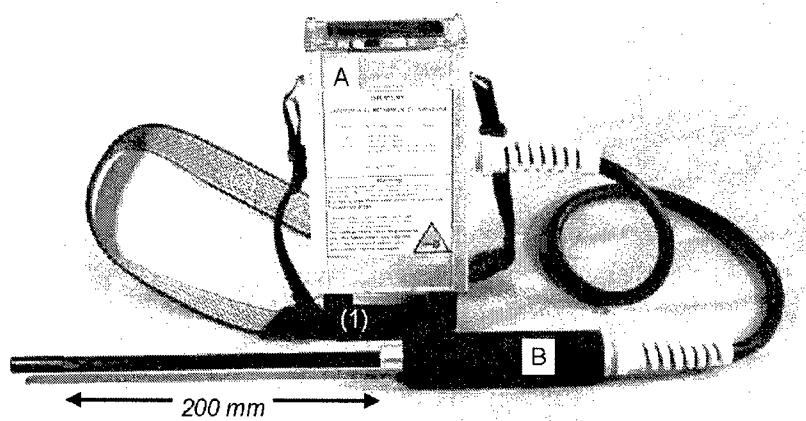


Abb. 3-62: Gesamtansicht des 2. Prototyps des laserptischen Gasdetektors für Methan im betriebsbereiten Zustand.

- A: Mikrocontrollersteuerung mit Display und Bedienungselementen auf der Oberseite, (1) Akku 6V/3,4Ah, (2) Trageriemen.
- Nicht sichtbar: Buchse der RS 232-Schnittstelle.
- B: Meßsonde mit 200 mm optischem Weg.

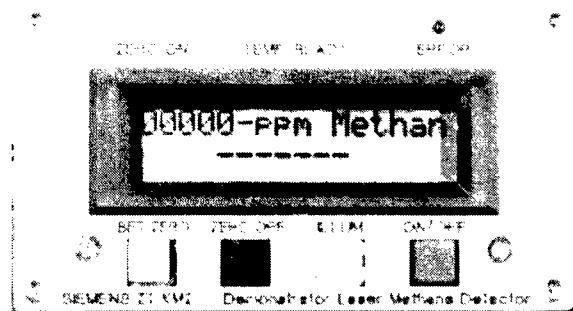


Abb. 3-63: Display und Bedienelemente. Funktionen: "Set Zero"=Nullabgleich, "Zero off" = Nullabgleich aus, "Illum"= Displaybeleuchtung, "On/off"= Ein/Aus-Schalter. Leuchtdioden: "Zero on"= Nullabgleich aktiviert, "Temp ready"= Temperatur des Lasers ist auf Sollwert, "Error"= Temperatur des Lasers nicht auf Sollwert.

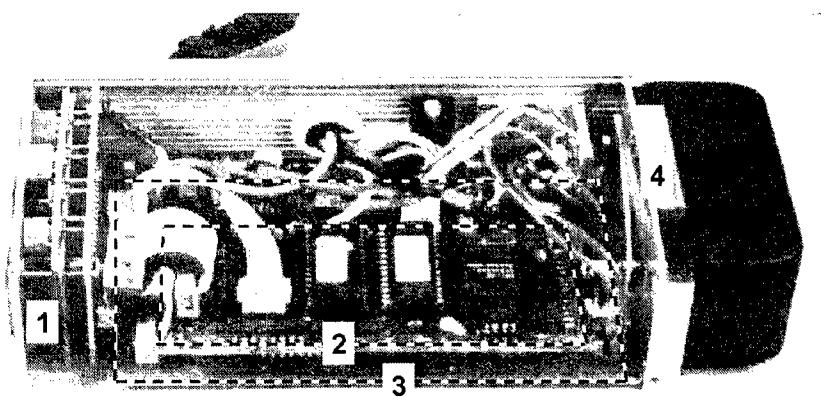


Abb. 3-64: Aufbau der Mikrocontrollersteuerung. 1: Display und Schalter-Platine, 2: Mikrokontrollerplatine, 3: Hauptplatine, 4: Schnellwechselhalterung für Akku

Meßverfahren

Beim Prototyp 2 wurde das Meßverfahren, welches für den ersten mikrocontroller-

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

gesteuerten Aufbau (Prototyp 1) beschrieben wurde, verbessert.

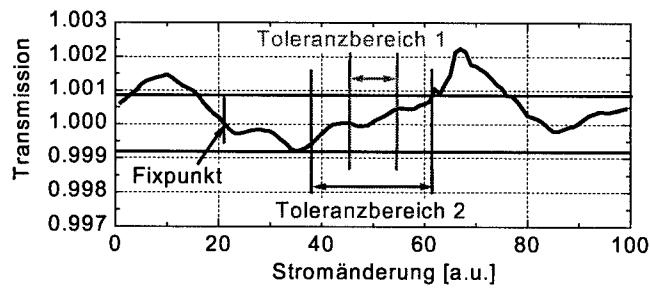


Abb. 3-65: Transmissionskurve bei Gaskonzentration 0 gemessen mit dem Prototyp 2.

Die Transmissionskurve ist dargestellt mit vertikalen Linien, die einer Absorption von $\pm 100\text{ppm}$ Methan entsprechen. Die Transmissionskurve wird beim Fixpunkt auf den Wert eins normiert. Bei kleiner Absorption wird das lokale Minimum nur im Toleranzbereich 1 akzeptiert, bei großer Absorption wird ein breiterer Bereich zugelassen (siehe Text unten).

Die Normierung erfolgt wie beschrieben mit einem Polynom 2. Grades, bei dem Krümmung und Steigung an die Punkte 4 bis 24 und 78 bis 98 angepaßt werden. Zusätzlich ist die Kurve geglättet, um Fabry-Perot Interferenzen von kurzer Periodendauer auszufiltern. Falls entsprechend einer Absorptionslinie Minimum und Wendepunkte zueinander passend gefunden werden, wird ein größerer Toleranzbereich für den Meßpunkt des Minimums zugelassen. Dadurch wird zum einen erreicht, daß bei geringen Gasmengen der Meßwert weniger schwankt, da die Transmissionskurve größere Abweichungen aufweist, wie in Abb. 3-65 zu sehen ist. Zum anderen werden größere Gasmengen auch dann noch sicher detektiert, wenn die Wellenlänge des Lasers nicht mehr ihrem Sollwert entspricht. Der Kurvenverlauf zeigt die typischen Unregelmäßigkeiten, die von Interferenzen verschiedener Periodendauer, aber in diesem Maßstab auch von der Kennlinie der Laserdiode erzeugt werden. Die Kurve (Abb. 3-65) ist über einen längeren Zeitraum stabil (kein Rauschen), hat aber einen temperaturabhängigen Anteil (siehe unten, Messungen bei British Gas).

Messungen

Vom Prototyp 2 wurden drei Exemplare gebaut. Sie wurden bei einer bekannten Gaskonzentration von 1Vol% Methan in Luft kalibriert. Zwei der Gassensoren wurden bei British Gas in Großbritannien einer Tauglichkeitsüberprüfung als Gasspürgerät unterzogen. Gemessen wurden dabei:

1. Sensitivität
2. Querempfindlichkeit
3. Empfindlichkeit auf Erdgas unterschiedlichen Methangehaltes
4. Nullpunkt drift über 1 Stunde
5. Meßwertdrift über 1 Stunde bei 950 ppm
6. Genauigkeit und Linearität
7. Luftdruckquerempfindlichkeit
8. Temperaturgang 0 bis 50 °C
9. Simulierte Gasleck im Windkanal
10. Empfindlichkeit gegenüber KFZ-Abgas an einer belebten Straße
11. Empfindlichkeit gegenüber Abgas eines KFZ mit Gasmotor

Alle nun folgenden Messungen stammen aus den Labors von British Gas:

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

1 Sensitivität

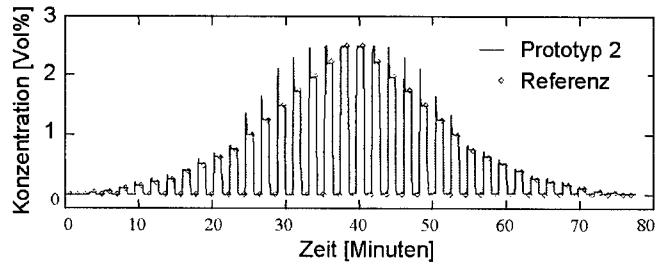


Abb. 3-66: Automatischer Pulse und Stufen Test. Die Spitzenwerte an den Pulsanfängen sind Artefakte bedingt durch das Regelverhalten der Gasmischeinheit. Das Referenzgerät ist nicht näher bezeichnet. Die Konzentration wurde ursprünglich in Lower Explosion Level LEL angegeben und umgerechnet (5%Vol=100%LEL).

2 und 3 Querempfindlichkeit und Empfindlichkeit auf verschiedene Erdgase

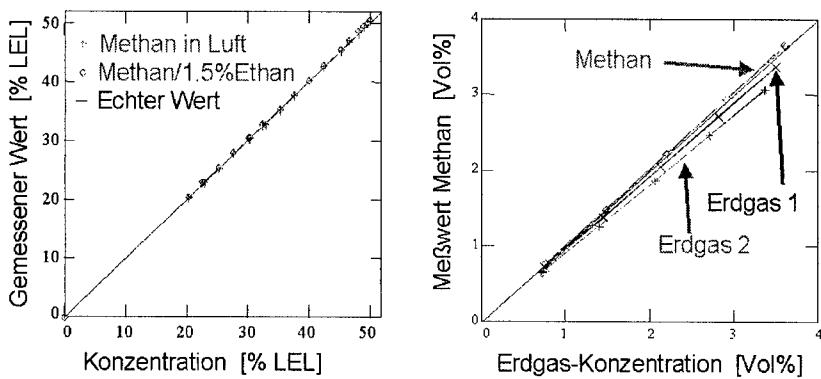


Abb. 3-67: Keine Querempfindlichkeit auf feuchte Luft oder Ethan war meßbar (links) ($50\% \text{ LEL} = 2,5 \text{ Vol\%}$). Die Sensitivität auf Erdgas hängt erwartungsgemäß vom Methangehalt der Erdgassorte ab (rechts).

4 Nullpunkt drift

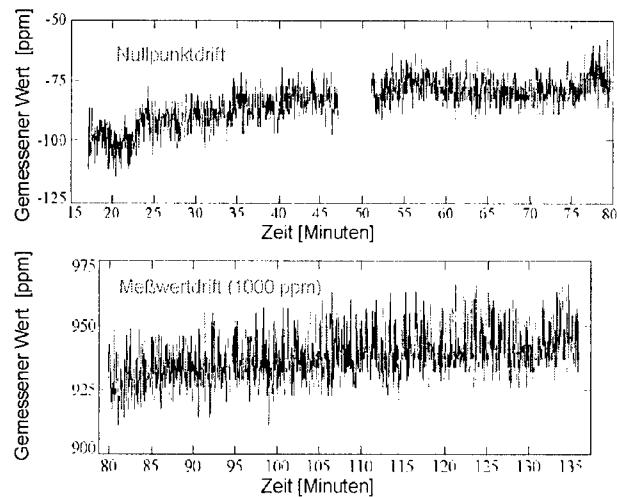


Abb. 3-68: Drift von Nullpunkt und Meßwert über einen längeren Zeitraum. Der Nullpunkt driftete bei dieser Messung pro Stunde etwa 30 ppm, der Meßwert bei Gaskonzentration 1000 ppm Methan um 20 ppm⁴².

6 Genauigkeit und Linearität

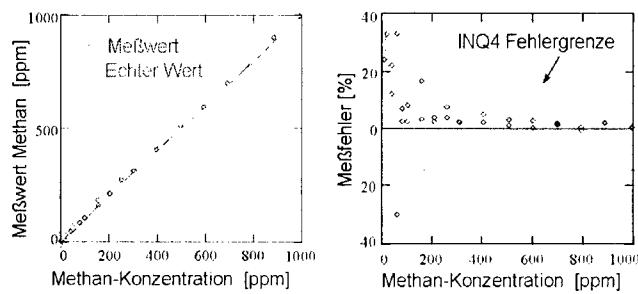


Abb. 3-69: Genauigkeit und Linearität. (INQ4 ist ein British-Gas Standard)

⁴² Nach eigener Erfahrung driftet die Sensitivität nicht sondern nur der Nullpunkt

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

7 Luftdruckquerempfindlichkeit

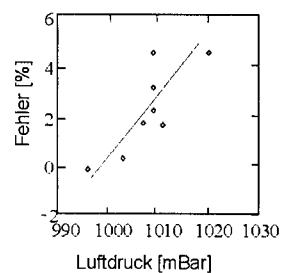


Abb. 3-70: Druckabhängigkeit des Meßsignals von 1000 ppm Methan

Das Meßsignal zeigt eine Druckabhängigkeit, die nach der Simulationsrechnung (Abb. 2-10) nicht erwartet wurde. Die Ursache kann zum einen in einer unzureichenden Simulationsrechnung mit Lorentz- statt Voight-Profil liegen. Eine zweite mögliche Ursache ist das Auswerteverfahren, da für die Meßpunkte ein Glättungsalgorithmus benutzt wird. Dadurch wird das Minimum der Kurve abhängig von der Linienform (= druckabhängig)

Temperaturgang

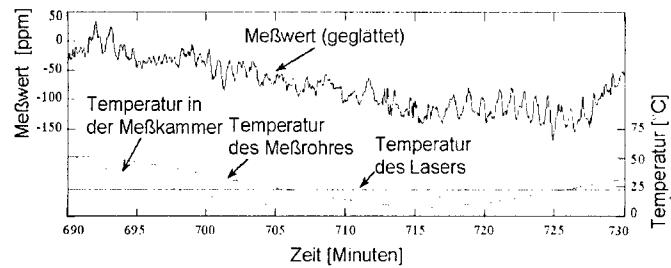


Abb. 3-71: Temperaturgang des Nullpunktes zwischen 0 und 50 °C. Neben den Schwankungen um 50 ppm mit kurzer Periodendauer, die mit Interferenzen erklärt werden kann, erfolgt eine langsame Drift mit 100 ppm. Die Temperaturmessung an Meßrohr und Laser erfolgte mit LM 335 Temperatursensoren, die im Sensorsystem für Kontrollzwecke integriert wurden.

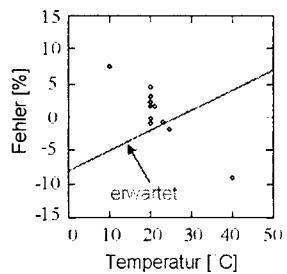


Abb. 3-72: Temperaturgang bei 1000 ppm Methan. Der Fehler ist nicht auf die Änderung der Linienform (Abb. 2-10) zurückführbar, da der Temperaturgang der Optik (Interferenzen) einen weit größeren Einfluß hat (Abb. 3-71).

Simuliertes Gasleck im Windkanal

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

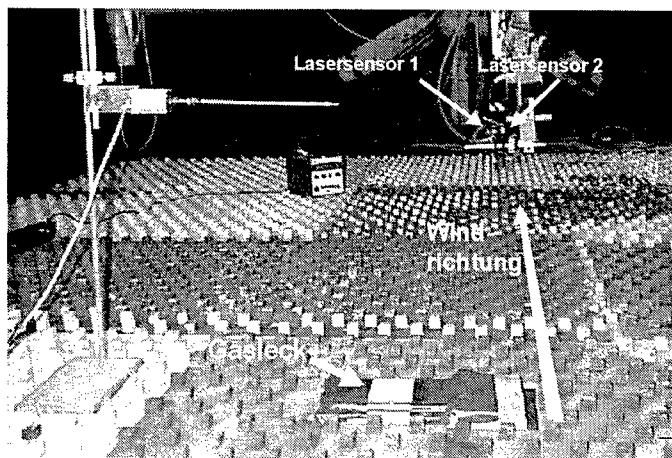


Abb. 3-73: Windkanalaufbau. Es wurden zwei Sensoren getestet. Ein Sensor direkt in der Luftströmung. Der zweite Sensor war mit einem Schlauch überzogen, und wurde von einer Pumpe zwangsbelüftet.

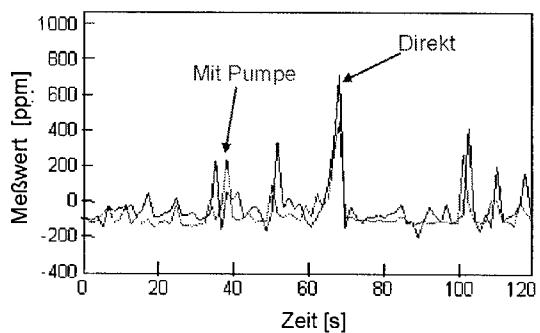


Abb. 3-74: Resultat der Windkanalmessung an einem nachgestellten Gasleck. Zwischen Version mit und ohne Pumpe sind keine signifikanten Unterschiede zu sehen. Vorbeiströmendes Gas wird von beiden Versionen sicher detektiert. Windgeschwindigkeit und Gasmenge sind nicht beschrieben.

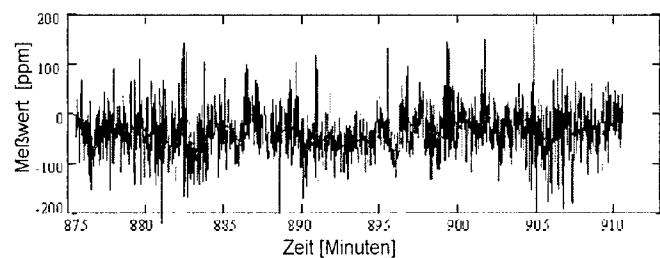
10 und 11 KFZ-Abgas an einer Straße und Abgas eines KFZ mit Gasmotor

Abb. 3-75: Sensorsignal an einer belebten Straße über 40 Minuten. Es wird keine Empfindlichkeit auf KFZ-Abgase deutlich

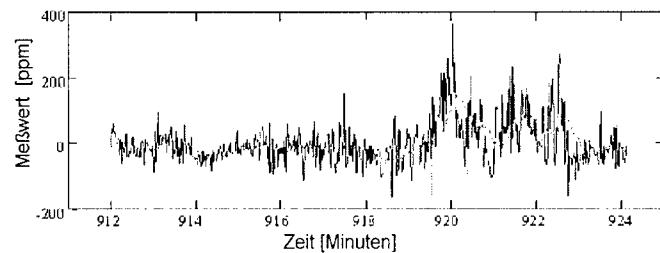


Abb. 3-76: Sensorsignal in der Nähe eines mit Erdgas betriebenen KFZ. Unverbranntes Abgas wird detektiert.

Mikrocontrollergesteuerte Realisierung des Sensorsystems

Resumee der British-Gas Tests

Der erste tragbare Methansensor mit laserspektroskopischem Detektionssystem wurde positiv und vielversprechend beurteilt. Im einzelnen sind jedoch Verbesserungen wünschenswert:

- Noch nicht erwähnt wurde Empfindlichkeit des Sensor auf Vibration und rasche Bewegung. Die Probleme resultieren aus der nicht ausreichenden Steifigkeit des Meßrohres. Der erste Sensoraufbau war hier völlig unempfindlich.
- Die Drift des Nullpunktes ist für eine Auflösung von 10 ppm Methan noch zu groß
- Der Test unter verschiedenen Umgebungstemperaturen zeigt, daß noch Interferenzen in der Optik vorhanden sind.
- An beiden Geräten war während der 6-monatigen Testphase keine Kalibrierung notwendig geworden.

Die Vibrationsempfindlichkeit kann durch ein stabileres Meßrohr ausreichend verbessert werden. Die Interferenzen können durch Entspiegelung der Fenster noch wesentlich minimiert werden.

Kapitel 4 Zusammenfassung der Ergebnisse

Allgemein

Ausgangspunkt der Arbeit war die systematische Entwicklung eines Sensorsystems zur Gasdetektion mit Laserdioden-Absorptions-Spektroskopie. Ein solches System ist nach Einbau einer Laserdiode mit der geeigneten Wellenlänge ohne weitere Änderungen für verschiedene Gase geeignet. Dies wurde mit der Messung der Luftfeuchte, der Messung von Ammoniak und Methan gezeigt. Als Pilotanwendung wurde die Messung von Methangas bei 1651 nm Lichtwellenlänge ins Auge gefasst. Für die Suche von Erdgaslecks und als Explosionswarngerät für Haushalte besteht hier ein großer Bedarf an verbesserten Sensoren.

PC-gesteuerter Meßplatz

Dazu wurde zunächst ein PC-gesteuerter Meßplatz mit externen Steuer- und Meßgeräten aufgebaut und damit zwei geeignete Meßmethoden für die direkte Absorptionsmessung untersucht. Diese sind die Abstimmung der Laserwellenlänge durch Änderung der Gehäusetemperatur und die Abstimmung durch Änderung des Laserstromes. Beide Methoden führen zu einer Erwärmung der Laserdiode und damit zur Änderung der Wellenlänge des ausgestrahlten Lichtes, so daß ein ausreichender Wellenlängenbereich überstrichen werden kann, um eine Absorptionslinie eines Gases aufzunehmen. Es zeigte sich, daß durch Änderung der Gehäusetemperatur eine breitere Abstimmung der Wellenlänge möglich ist als mit Stromänderung. Mit der Temperaturabstimmung dauerte eine Einzelmessung ca. 60 s. Mit Stromabstimmung dauerte eine Messung etwa 10 s. Beide Meßzeiten können noch wesentlich verringert werden. Für die Änderung der Gehäusetemperatur liegt die Grenze im Sekundenbereich. Für die Abstimmung durch Stromänderung liegt die Grenze dagegen im Millisekundenbereich.

Da die Stromänderung ausreichende Abstimmung ermöglicht, aber wesentlich schneller erfolgt, als eine Änderung der Gehäusetemperatur, wurde für das

Sensorsystem die Wellenlängenänderung durch Stromänderung gewählt. Die Einstellung der Grundwellenlänge erfolgt durch Thermostatisierung der Gehäusetemperatur.

Da die Laserdiode mit der geeigneten Wellenlänge für die Methandektion noch nicht zur Verfügung stand, wurden die ersten Untersuchungen mit Standard-Laserdioden für die Nachrichtenübertragung auf Glasfaserkabeln verwendet. Damit konnte eine Luftfeuchtemessung bei 1305 nm und eine Ammoniakmessung bei 1545 nm realisiert werden. Anhand der Luftfeuchtemessung wurde die Auflösung von $1,7 \cdot 10^{-4}$ Transmissionsänderung⁴³ bei einer Einzelmessung erreicht.

Das System wurde auf den Einfluß von Verschmutzung der Optik untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß mit der verwendeten Methode eine Reduzierung der Lichtintensität am Detektor um Faktor 1000 toleriert werden kann, so daß der Sensor für den langjährigen Einsatz ohne Reinigung geeignet ist.

Eine Langzeitmessung über 5 Tage zeigte keine meßbare Drift. Dabei lag die Auflösung durch Mittelung über 100 Werte bei $2 \cdot 10^{-5}$.

Die Messung der Absorption von Ammoniak war im Einklang mit Literaturwerten.

Im Hinblick auf ein tragbares Methanmeßgerät wurde eine Meßzelle entwickelt, die den Optikaufbau auf dem Experimentiertisch ersetzt. Es wurden erste Methanmessungen mit einer 1651 nm Laserdiode durchgeführt. Dabei konnte eine Auflösung von ± 20 ppm Methan erreicht werden.

Es zeigte sich, daß die Messung in Ihrem Auflösungsvermögen durch Fabry-Perot Resonanzen beeinträchtigt wird. Diese werden vom optischen Aufbau verursacht. Sie sind in praxistauglichen Systemen aufgrund der Notwendigkeit optischer Fenster zum Schutz der Optoelektronischen Bauelemente unvermeidlich. Es wurden allgemeine Regeln zur Vermeidung der Fabry-Perot Resonanzen erarbeitet. Damit konnte erreicht werden, daß die verursachten Störungen kleiner als die geforderte Genauigkeit des Methandektors von 100 ppm sind.

⁴³ 3-fache Standardabweichung

Zusammenfassung der Ergebnisse

Mikrocontrollergesteuertes Sensorsystem, erster Prototyp

Mit dem PC-gesteuerten Aufbau waren die Grundlagen für ein mikrocontrollergesteuertes Detektionssystem erarbeitet worden. Alle Funktionen des PC-gesteuerten Systems wurden nun in einer mikrocontrollergesteuerten Elektronik realisiert, die in einem Gehäuse von 10x4x14 cm³ Platz findet.

Anhand dieses Aufbaues wurde die Elektronik optimiert und ein Meßprogramm entwickelt. Damit und mit der Meßzelle konnte ein erster tragbarer Methandetektor realisiert werden, der eine Konzentration von 100 ppm Methan sicher detektiert. Das mikrocontrollergesteuerte Sensorsystem führt eine Einzelmessung pro Sekunde aus.

Im Vergleich auf Querempfindlichkeit mit einem SnO₂-Methansensor konnte in Gegensatz zu diesem keine Querempfindlichkeit gegenüber anderen Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Feuchte festgestellt werden (Abb. 4-1).

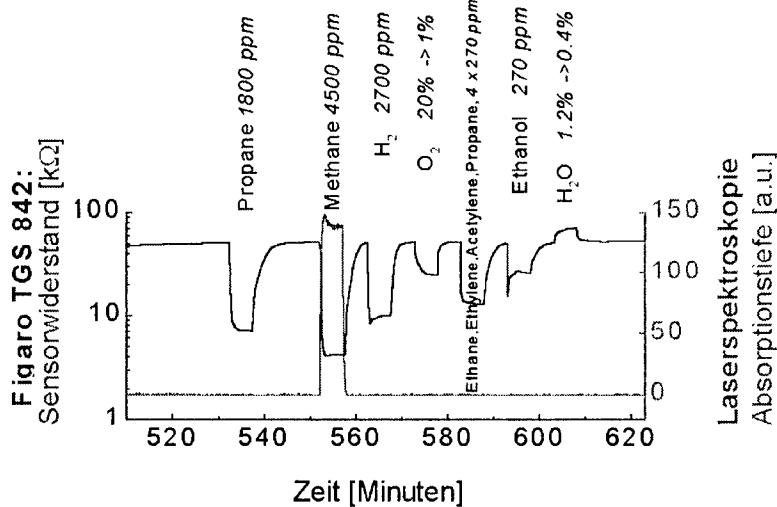


Abb. 4-1: Vergleich der Querempfindlichkeit des laseroptischen Systems zur Gasdetektion mit einem SnO₂-Sensor (Figaro).

Um die Langzeitstabilität des Sensorsystems zu gewährleisten, wurde ein Dauerversuch über ein Jahr durchgeführt. Dafür wurde nicht die Methan, sondern die

Luftfeuchtemessung gewählt, und mit Luftfeuchteschreibern kontrolliert. Die Grundwellenlänge des Lasers blieb während dieser Zeit ausreichend konstant. Dies entspricht einer Genaugkeit der Laserthermostatisierung von 0,1 °C über ein Jahr. Der Nullpunkt der Messung zeigte eine Drift, die für die Methanmessung ca. 200 ppm entsprochen hätte. Diese Drift konnte auf Fabry-Perot Resonanzen zurückgeführt werden, die vom optischen Aufbau des gegebenen Laserdiodenmodules erzeugt werden, und ist durch ein verbessertes Auswerteprogramm kompensierbar.

Mikrocontrollergesteuertes Sensorsystem, zweiter Prototyp

Mit den gewonnenen Erkenntnissen wurde ein zweiter verbesserter Prototyp für die Anforderungen der Gaslecksuche konzipiert und gebaut (Abb. 4-3). Die Veränderungen betrafen hauptsächlich die Meßsonde, die auf 10 mm Durchmesser verkleinert wurde. Gleichzeitig wurde der Absorptionsweg zur Steigerung der Empfindlichkeit auf 20 cm verlängert. Zum Schutz von Laserdiode und Photodiode wurden keilförmige Fenster eingebaut. Zwei der Prototypen wurden nach einer 1-Punkt Kalibrierung bei 1% Methan von British Gas in Großbritannien umfangreichen Tests unterzogen. Abb. 4-2 zeigt das Meßverhalten des laseroptischen Systems im Vergleich mit einem Analysegerät.

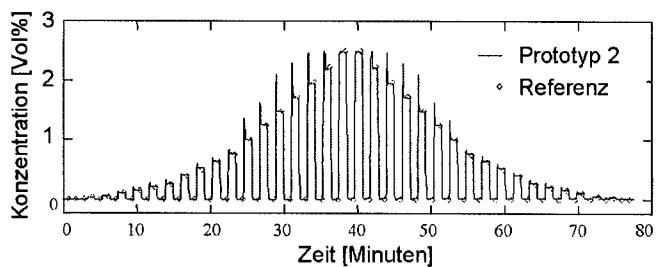


Abb. 4-2: Automatischer Pulse und Stufen Test. Die Spitzenwerte an den Pulsanfängen sind Artefakte bedingt durch das Regelverhalten der Gasmischeinheit.

Zusammenfassung der Ergebnisse

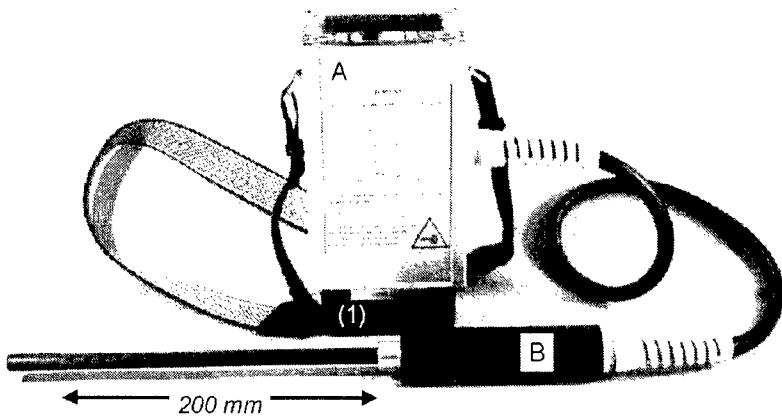


Abb. 4-3: Gesamtansicht des 2. Prototyps des laserptischen Gasdetektors für Methan im betriebsbereiten Zustand.
- A: Mikrocontrollersteuerung mit Display und Bedienungselementen auf der Oberseite, (1) Akku 6V/3,4Ah, (2) Trageriemen.

- Nicht sichtbar: Buchse der RS 232-Schnittstelle.
- B: Meßsonde mit 200 mm optischem Weg.

Die Genauigkeit der Einzelmessung lag unter den geforderten 100 ppm bei etwa 20 ppm Methan. Es zeigte sich eine geringe Druckabhängigkeit des Meßsignals von 2% je 10 mBar Luftdruckänderung, welches sich durch verbesserte Auswertung der gemessenen Absorptionslinie kompensieren lässt. Darüberhinaus konnte ein mit ca. 50 ppm periodisch modulierter Temperaturgang beobachtet werden, der auf Fabry-Perot Resonanzen des Laserstrahles mit den Fenstern im Meßrohr zurückgeführt werden kann. Hier kann mit einer Entspiegelung der Optik entgegengewirkt werden. In der 6-monatigen Testphase war eine Nachkalibrierung nicht erfolgt, und auch nicht notwendig geworden. Insgesamt wurde das laseroptische System als sehr vielversprechend beurteilt.

Fazit

Es konnte gezeigt werden, daß sich die optischen Gasdetektion mit Laserdioden für die Gassensorik eignet. Das heißt, daß ein wartungsfreier Betrieb über Jahre möglich ist, und das Sensorsystem kompakt, robust und preiswert aufgebaut werden kann. Darüberhinaus werden besondere Vorteile, wie großer Meßbereich, Freiheit von Hysterese und Querempfindlichkeit, sowie stabile Sensitivität, deutlich. Diese heben das Meßsystem von den preiswerten Chemosensoren ab. Da weitere Gassorten nach Einbau einer entsprechenden Laserdiode ohne Änderungen am System meßbar sind, ist das Sensorsystem sehr vielseitig.

Literaturverzeichnis

[ALL 95] Mark G. Allen, Karen L. Carleton, Steven J. Davis et al.,
Ultrasensitive dual-beam absorption and gain spectroscopy: applications for near-infrared and visible diode laser sensors,
Applied Optics, Vol. 34, No. 18, (1995), 3240-3249

[ALT 93] Constantin von Altrock, *Fuzzy Logic*, Band 1 Technologie,
Oldenburg Verlag, (1993)

[ARR 93] M. P. Arroyo and R. K. Hanson, *Absorption measurements of water-vapour concentration, Temperature, and line-shape parameters using a tunable InGaAsP diode laser*, Applied Optics Vol. 32, No. 30, October 1993, (1993), 6104-6116

[BAS 99] Frank Bast, *Entwurf und Aufbau einer Herriott Mehrwegzelle*,
Diplomarbeit bei Siemens AG München Perlach, Fachbereich
Mechatronik Prof. Dr. D. Höpfel, Fachhochschule Karlsruhe, (1999)

[BEL 99] <http://www.bell-labs.com>, *Quantum cascade laser*, (1999)

[BEN 99] Angela Beenen, *Entwicklung eines faseroptischen photoakustischen Sensorsystems zur Detektion von Benzol, Toluol und Xylol (BTX) in Luft, Wasser und Boden*, Dissertation TU-München, Herbert Utz Verlag Wissenschaft München, (1999)

[BJO 98] O. Bjorøy, I. Linnerud, V. Avetisov, K. H. Haugholdt, *Simultaneous in-situ measurement of O₂, HCl, HF, CO and dust in Gas from a Waste incinerator using diode laser spectroscopy*, VDI Berichte 1366, (1998), 183-189

[BOM 92] David S. Bomse, Alan C. Stanton and Joel A. Silver, *Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser*, Applied Optics Vol. 31, No. 6, (1992), 718-731

[BOR 91] B. Borchart, K. David, B. Stegmüller et al., *1.55 μ m gain coupled quantum well distributed feedback lasers*, IEEE Photonics Technology Letters, 3, (1991), 955-957

[CAR 89] Clinton B. Carlisle, David E. Cooper, Horst Preier, *Quantum noise limited FM spectroscopy with a lead-salt diode laser*, Applied Optics, Vol. 28, No. 13, July 89, (1989), 2567-2576

[CAR 89] Clinton B. Carlisle, David E. Cooper, *Tunable diode laser frequency-modulation spectroscopy using balanced homodyne detection*, Optics Letters. Vol. 14, No. 23, December 1989, (1989), 1306-1308

[CAR 90] Clinton B. Carlisle, David E. Cooper, *Tunable diode laser frequency modulation spectroscopy through an opticalfiber: High-sensitivity detection of water vapour*, Applied Physics Letters. 56 (9), February 1990, (1990), 805-807

[CAS 82] D. T. Cassidy, J. Reid, *Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers*, Applied Optics, Vol.21, No. 21, April 1982, (1982), 1185-1190

[CAS 88] Daniel T. Cassidy, *Trace gas detection using 1.3- μ m InGaAsP diode laser transmitter modules*, Applied Optics, Vol. 27, No. 3, February 1988, (1988), 610

[COL 95] Larry A. Coldren, Scott W. Corzine, *Diode lasers and photonic integrated circuits*, Wiley, New York, (1995)

[COO 87] David E. Cooper and Russel E. Warren, *Frequency modulation spectroscopy with lead salt diode Lasers: a comparison of single-tone and two-tone techniques*, Applied Optics Vol. 26, No. 17, (1987), 3726-3732

[COO 92] David E. Cooper, Ramon U. Martinelli, *Near-infrared diode lasers monitor molecular species*, Laser Focus World, November 1992, (1992)

Literaturverzeichnis

[COO 93] David E. Cooper, Ramon U. Martinelli, Clinton B. Carlisle et al.;
Measurement of $^{12}\text{CO}_2$: $^{13}\text{CO}_2$ ratios for medical diagnostics with 1.6- μm distributed-feedback semiconductor diode lasers, Applied Optics, Vol. 32, No. 33, November 1993, (1993), 6727-6731

[COO 95] Cooper D.E., Warren R.E., Riris H., Carlisle C.B., Martinelli R.U.,
Remote and point sensing with near IR-tunable diode lasers, Proceedings of the SPIE, (1995), 261-274,

[CUL 98] B. Culshaw, G. Stewart, F. Dong et al., *Fibre optic techniques for remote spectroscopic methane detection - from concept to system realisation*, Sensors and Actuators B 51, (1998), 25-37

[DAK 95] J.P. Dakin, B.H. Wieg, H.O. Edwards, *Progress with optical gas sensors using correlation spectroscopy*, Sensors and Actuators B 29 (1-3), (1995), 87-93

[DEM 98] W. Demtröder, *Laser Spectroscopy*, 2nd Edition, Springer Verlag Berlin, (1998)

[DUN 90] A. Duncan, j. G. Xin and D. R. Hall, *Herriott cell resonators for large area gas discharge lasers*, SPIE Vol 1224 Optical Resonators, (1990), 312-320

[EBE 93] V. Ebert, R. Hemberger, W. Meienburg, J. Wolfrum, *In-Situ Gas Analysis with Infrared Lasers*, Berichte Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie 97 No. 12, (1993), 1527-1534

[EBE 96] Volker Ebert, Volker Sick, Jürgen Wolfrum, *Einsatz der Lasermeßtechnik zur Diagnostik und Optimierung von technischen Verbrennungsprozessen*, tm - Technisches Messen 63 7/8 1996, (1996), 268-277

[EBE 98] V. Ebert, J. Fitzer, I. Gerstenberg, H. Pitz et al., *Online monitoring of water vapour with a fiber coupled NIR-diode laser spectrometer*, VDI Berichte 1366, (1998), 145-153

[EBE 98] V. Ebert, K. U. Pleban, J. Wolfrum, *In-situ oxygen-monitoring using near-infrared diode lasers and wavelength modulation spectroscopy*, Optical Society of America 1998 Technical Digest Series Vol. 3, March 1998, (1998), 206-208

[EDM 98] 1998 Optics and optical instruments catalog, *Edmund Scientific Company, Barrington NJ USA, (1998)*

[EDW 93] H.O. Edwards, J. P. Dakin, *Gas sensors using correlation spectroscopy compatible with fiber optic operation*, Sensors and Actuators B 11, (1993), 9-19

[EPI 96] Epitaxx, *InGaAs Photodiodes*, catalogue (1996), ETX1000T Datasheet

[FAC 89] *Fachlexikon ABC Physik*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, (1989)

[FEH 93] Miklos Fehér, Philip A. Martin, Andreas Rohrbacher et al., *Inexpensive near infrared diode-laser-based detection system for ammonia*, Applied Optics, Vol.32, No. 12, April 1993, (1993), 2028-2030

[FRI 98] M. B. Frish, F. Klein, *Trace gas monitors based on tunable diode laser technology: An introduction and description of applications*, VDI Berichte 1366, (1998), 201-211

[GER 99] C. Gerthsen, *Gerthsen Physik*, Springer Verlag Berlin, (1999)

[GIA 97] L. Gianfrani, A. Sasso, G.M. Tino, *Monitoring of O₂ and NO₂ using tunable diode lasers in the near-infrared region*, Sensors and Actuators B 39 (1-3), (1997), 283-285

[GIE 89] K. Gieck, *Technische Formelsammlung, 29. Deutsche Auflage, Gieck Verlag, Heilbronn, (1989)*

[GOR 97] J. O'Gorman, V. Weldon, D. McDonald et al., *Gas-sensing using IR-laser diode sources*, SPIE, Vol.3105, (1997), 301-307

Literaturverzeichnis

[GRA 91] Reinhard Grabowski, *Sensoren und Aktoren: Schlüsselkomponenten der Mikroelektronik im Umweltschutz*, VDE-Verlag, Berlin, Offenbach, (1991)

[GRI 92] Roland Grisar, *Quantitative Gasanalyse mit abstimmbaren IR-Diodenlasern*, Applikationsschrift, Laser Components GmbH, Olching, (1992)

[GRO 94] R. Großkloß, P. Kersten, W. Demtröder, *Sensitive amplitude- and phase-modulated absorption-spectroscopy with a continuously tunable diode laser*, Applied Physics B 58, (1994), 137-142

[GUL 98] K. H. Gulden, M. Moser, S. Eitel et al., *Single mode tuning of vertical cavity surface emitting lasers*, VDI Berichte 1366, (1998), 261-268

[HER 64] D. R. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfer, *Off axis paths in spherical mirror resonators*, Applied Optics 3, (1964), 523-526

[HER 65] D. R. Herriott, H. J. Schulte, *Folded optical delay lines*, Applied Optics 4, (1965), 883-889

[HES 87] Manfred Hesse, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 3. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, (1987)

[HEW 89] Hewlett Packard, *Fiber Optics Handbook*, (1989), 157

[HIL 97] Phillip Hill, *Quantum leap towards cheap chemical sensors (Quantum cascade lasing...))*, Opto and Laser Europe, November 1997, (1997), 35-39

[HIT 96] L. S. Rothman et. al., *The HITRAN-Database 1996 edition*, Applied Optics, Vol. 26, No.19,(1 Oktober 1987), 4058-4097

[HOB 90] Phillip C. D. Hobbs, *Shot noise limited optical measurements at baseband with noisy lasers*, SPIE Vol. 1376, (1990), 216-221

[HOU 94] Glenn D. Houser, Elsa Garmire, *Balanced detection technique to measure small changes in transmission*, Applied Optics, Vol. 33, No. 6, February 1994, (1994), 1059-1062

[KAL 85] Kalvius, Luchner, Vonach, *Physik IV*, 2. Auflage, R. Oldenbourg Verlag München, Wien, (1985)

[KAS 97] J. F. Kastner, K. Sassenscheid, B. Halford et al., *Roadside automobile emission monitoring with peltier cooled diode laser spectrometer*, SPIE-Proceedings Vol. 3106, (1997), 103-109

[KAS 98] J. F. Kastner, M. Tacke, EWALD: Detection of hydrocarbons in water by evanescent wave analysis with laser diodes, VDI Berichte 1366, (1998), 47-58

[KEL 97] T. Kelz, M. Nägele, B. Sumpf, H. D. Kronfeld, *A diode-laser diode-laser difference frequency spectrometer for the mid-infrared spectral region*, SPIE-Proceedings Vol. 3106, (1997), 95-102

[KLE 93] V. Klein Ch. Werner, *Fernmessung von Luftverunreinigungen*, Springer Verlag Berlin, (1993)

[KNE 91] F. K. Kneubuehl, M. W. Sigrist, *Laser*, 4. Aufl Teubner, (1991)

[KOH 95] Dr. Peter Kohns, *Industrielle Gasanalyse mit Diogenlasern*, Eurolaser 3/95, (1995), 44-47

[KUC 88] Horst Kuchling, *Taschenbuch der Physik*, 11. Auflage, Verlag Harry Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, (1988)

[LAR 97] M. Larive, V. Henriot, *Near infrared tunable laser diode spectroscopy: An easy way for gas sensing*, SPIE-Proceedings Vol. 3105, (1997), 295-300

[LEN 85] W. Lenth, M. Gehrtz, *Sensitive detection of NO₂ using high-frequency heterodyne spectroscopy with GaAlAs diode laser*, Applied Physics Letters. 47, December 1985, (1985), 1263-1265

Literaturverzeichnis

[LOU 97] Y. Louvet, E. de Borniol, D. Henry, A. Mohamed, B. et al.,
Automotive exhaust gas analysis by infrared tunable diode laser absorption spectroscopy, SPIE-Proceedings Vol. 3108, (1997), 54-62

[LÜB 98] F.-J. Lübken,F. Dingler, H.v. Lucke,*MASERATI: Experimental method and first results from a new rocket-borne TDL absorption spectrometer*, VDI Berichte 1366, (1998),101-128

[LUC 93] A. Lucchesini, I. Longo, C. Gabbanini et al.,*Diode laser spectroscopy of methane overtone transitions*, Applied Optics, Vol. 32, No. 27, September 1993, (1993),5211-5216

[LUN 96] Jan Lunze, *Regelungstechnik 1*, Springer,Berlin, (1996)

[MAC 98] Gervase Mackay, Alac Chanda, John Pisano, Harold I. Schiff, *The LasIR – a versatile system for remote sensing of gases*, VDI-Berichte 1366, (1998), 37-46

[MAN 90] J. Barry McManus and Paul L. Kebabian, *Narrow optical interference fringes for certain setup conditions in multipass absorption cells of the herriott type*, Applied Optics, Vol. 29, No.7,(1 March 1990), 898-900

[MAN 95] J. Barry McManus, Paul L. Kebabian, M. S. Zahniser, *Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy*, Applied Optics, Vol. 34, No.18, June 1995, (1995), 3336-3348

[MAR 94] Ramon U. Martinelli, R. J. Menna, D. E. Cooper et al., *Near-Infrared InGaAs/InP Distributed-Feedback Lasers for Spectroscopic Applications*, Conference Paper, SPIE Vol. 2148, (1994), 292-307

[MAS 95] Pascale Massok, Muriel Loesch, Daniel Bertrand, *Comparison between two Figaro sensors - TGS 813 and 842 - for the detection of methane, in terms of selectivity and long-term stability*, Gas de France, 1995

[MEL 99] The practical application of light, *Katalog und Anwendungshandbuch*, Melles Griot Inc. USA, (1999)

[MOL 93] Laser Photonics, Inc. Analytics Division, *Molspec for Windows*, Andover, Massachusetts, (1993), Computerprogramm für [HIT 86]

[MÜL 90] R. Müller, *Halbleiter-Elektronik Band 15 Rauschen*, 2.Auflage, Springer Verlag Berlin, (1990)

[OXY 97] <http://www.oxigraf.com>, *Fast Oxygen Gas Analyzers and Sensors*, Oxygraph Inc., (1997)

[PHI 93] Louis C. Phillippe, Ronald K. Hanson, *Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure and velocity in shock heated oxygen flows*, Applied optics, Vol. 32, No. 30, October 1993, (1993), 6090-6102

[PIC 96] M. Thierry Pichery, *Les détecteurs de gaz domestiques par méthode optique*, GAZ d'aujourd'hui N° 6, (1996)

[PIE 49] J. R. Pierce, *Theory and design of electron beams*, Van Nostrand, (1949)

[REH 98] D. Rehle, B. Sumpf, H.-D. Kronfeld, *A tunable diode laser spectrometer for the MIR-region near 7.2 μm applying difference frequency generation in AgGaSe₂*, VDI Berichte 1366, (1998), 17-26

[RIE 96] Mitteilung von W. J. Riedel, Fraunhofer Institut für physikalisch Meßtechnik Freiburg, *auf der Opto96, ama-Kongress mit Fachausstellung für optische Sensorik Meßtechnik Elektronik*, Leipzig, 25.-27.-Sept. 1996

[RIR 94] Haris Riris, Clinton B. Carlisle, Russel E. Warren, David E. Cooper, *Signal-to-noise ratio enhancement in frequency-modulation spectrometers by digital signal processing*, Optics Letters, Vol 19, no. 2, January 1994, (1994), 144-146

Literaturverzeichnis

[RIR 94] Haris Riris, Clinton B. Carlisle, Russel E. Warren, *Kalman filtering of tunable diode laser spectrometer absorbance measurements*, Applied Optics Vol. 33, No. 24, 20 August 1994, (1994), 5506-5508

[RIR 94] Haris Riris, Clinton B. Carlisle, L. W. Carr et al., *Design of an open path near-infrared diode laser sensor: application to oxygen, water, and carbon dioxide vapor detection*, Applied Optics, Vol. 33, No. 30, October 1994, (1994), 7059-7066

[RIR 96] Haris Riris, Clinton B. Carlisle, Russel E. Warren et al., *Signal processing strategies in tunable diode laser spectrometers*, Spectrochimica Acta Part A 52, (1996), 843-849

[RUG 97] Flüssigkunststoffe, 3. Auflage, Katalog, R&G GmbH, Waldenbuch, Deutschland, (1997)

[SAA 95] Saab Industrial Systems, *Saab Diodair 2000*, Laserspektroskopisches Ammoniakmeßgerät, Geräteprospekt, Sweden, (1995)

[SAN 96] L. Sandström and H. Ahlberg, *Noise in diode laser spectroscopy systems: sources and their limitation*, Technical Report No. TR 96381, Department of Optoelectronics and Electrical Measurements, Chalmers University of Technology, Göteborg, (1996)

[SCH 91] G. Schmidt, *Grundlagen der Regelungstechnik*, Springer Verlag, (1991)

[SCH 94] Werner Schmidt, *Optische Spektroskopie*, VCH Weinheim, (1994)

[SCH 98] S. Schäfer, M. Mashni, J. Schneider et al., *Sensitive detection of methane with a 1.65 μ m diode laser by photoacoustic and absorption spectroscopy*, Applied Physics B 66, (1998), 511-516

[SCH 98] Uwe Peter Schießl, Hans Edwin Wagner, *New improvements in IV-VI tunable laser diodes at Laser Components*, VDI Berichte 1366, (1998), 251-260

[SIE 95] Optical Information Technology/ Fiber Optic Components,
SIEMENS, Data Book, (1995)

[SIL 92] Joel A. Silver, *Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods*,
Applied Optics Vol. 31, No. 6, (1992), 707-717

[SIL 94] Joel A. Silver, D. Christian Hovde, *Near-infrared diode laser airborne hygrometer*, Review of Scientific Instruments 65 (5), May 1994, (1994), 1691-1694

[SIL 95] J.P. Silveira, F. Grasdepot, *New signalprocessing for absorption based gas sensing*, Sensors and Actuators B 29, (1995), 363-367

[SIL 95] J.P. Silveira, F. Grasdepot, *CH4 optical sensor using a 1.31 μm DFB laser diode*, Sensors and Actuators B 25 (1-3), (1995), 603-606

[SNE 98] J. Sneider, Z. Bozóki, G. Szabó, Zs. Bor et al., *Toward sub ppm. Water vapour detection based on external cavity diode laser and photoacoustic spectroscopy*, VDI Berichte 1366, (1998), 63-67

[SOU 99] *Diode Laser Gas Sensing*, <http://www.swsciences.com>, Southwest Sciences Inc. Santa Fe, New Mexico, (1999)

[STE 97] G. Steward, W. Jin, B. Culshaw, *Prospects for fibre-optic evanescent-field gas sensors using absorption in the near infrared*, Sensors and Actuators B 38-39, (1997), 42-47

[STE 98] G. Stewart, C. Tandy, D. Moodie et al., *Design of a fibre optic multi-point sensor for gas detection*, Sensors and Actuators B 51, (1998), 227-232

[STÖ 94] Stöger, *Taschenbuch der Physik*, 2. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main, (1994)

[STR 00] Laborgespräch mit R. Strzoda, Siemens AG, München Neuperlach, (2000)

Literaturverzeichnis

[TAC 95] M. Tacke, R. Grisar, *Laserphotometer für die Gasanalyse: Absehbare Eigenschaften und Entwicklungsaussichten*, Laser und Optoelektronik 27, (1995)

[THO 96] Martin Thoma, *Experimentelle laseroptische Untersuchungen mit einer Mehrfachreflexions-Meßtechnik an atmosphärischen Spurengasen in Stoßwellen*, Dissertation, Univ. d. Bundeswehr München, Shaker Verlag Aachen, (1996)

[TIE 93] Tie Wu, Haozhe An, Peixuan Jiang, Ychen Fang, Schangping Tao, Peida Ye, *Spectral Measurements of NH₃ absorption lines by a 1.5 μm grating external cavity semiconductor laser*, Optics Letters, Vol. 18, No. 9, (1993), 729-731

[UEH 97] K. Uehara, H. Tai, K. Kimura, *Real-time monitoring of environmental methane and other gases with semiconductor lasers: A review*, Sensors and Actuators B 38 (1-3), (1997), 136-140

[UNB 97] H. Unbehauen, *Regelungstechnik*, Vieweg-Verlag, (1997)

[VEN 90] Brian F. Ventrudo, Daniel T. Cassidy, *Operating Characteristics of a tunable diode laser absorption spectrometer using short-external-cavity and DFB laser diodes*, Applied Optics, Vol.29, No. 33, November 1990, (1990), 5007

[WAL 98] M. Walter, W. Schäfers, L. & C. Steinmüller et al., *Analysis and control of combustion in a waste combustion plant by means of tunable diode lasers*, VDI Berichte 1366, (1998), 135-143

[WEL 95] V. Weldon, J. O'Gorman et al., *H₂S and CO₂ gas sensing using DFB laser diodes emitting at 1.57μm*, Sensors and Actuators B 29, (1995), 101-107

[WEL 96] V. Weldon, J. O'Gorman, J. J. Perez-Camacho, J. Hegarty, *Oxygen sensing using single frequency GaAs-AlGaAs DFB laser diodes and VCSELs*, Electronic Letters February 1996 Vol. 32, No. 3, (1996), 219-221

[WEL 97] V. Weldon, J. O'Gorman, J. J. Perez-Camacho, J. Hegarty, *Oxygen sensing using single frequency DFB laser diodes at $\lambda=761\text{ nm}$* , Sensors and Actuators B 42, (1997), 163-168

[WER 94] Peter Werle, Bodo Scheumann, Josef Schandl, *Real-time signal processing concepts for trace-gas analysis by diode laser spectroscopy*, Optical Engineering, Vol 33 No. 9, September 1994, (1994), 3093-3105

[WER 98] Peter Werle, *High sensitivity gas analysis by mid and near infrared diode lasers*, VDI Berichte 1366, (1998), 1-16

[ZÖH 98] M. Zöchbauer, *Tunable diode laser gas analysis: Thoughts of a possible market*, VDI Berichte 1366, (1998), 129-134

Danksagung

Die vorliegende Arbeit durfte ich in einem freundlichen und sehr kompetenten Umfeld in den Labors der Zentralen Technologie (ZT) der Siemens AG in München Neuperlach durchführen.

Mein besonderer Dank gilt:

Herrn Prof. Dr. I. Eisele, Universität der Bundeswehr München, zum einen für die Bereitschaft zur Betreuung und Beurteilung, vor allem aber für die weitestgehenden Freiheiten und die freundliche Unterstützung während der gesamten Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Meixner, Siemens AG. Er hat mir ermöglicht, in seiner Abteilung für Sensorik und Aktorik ZT MS 2 eine Dissertation durchzuführen.

Herrn Dr. Max Fleischer für die Siemens-interne Betreuung.

Herrn Dipl. Phys. Rainer Strzoda, der das Thema der vorliegenden Arbeit gestellt hat und stets wichtige Impulse gab.

Herrn Eric Chemisky, dem Mikrocontroller Experten und "Chef-Elektroniker" für seine begeisterte Mitarbeit.

Herrn Harry Huber für die rasche und kompetente Ausführung unzähliger mechanischer Groß- und Kleinteile.

Herrn Frank Bast, der im Rahmen seiner Diplomarbeit engagiert Möglichkeiten zur Beurteilung und Verbesserung der Optik untersucht hat.

Herrn B. Borchert, Herrn Hedrich und Herrn Heise in München, sowie Herrn Reill in Regensburg für die Unterstützung mit Laserdioden und spezifischer Meßtechnik.

Frau Dr. Jane Hodgkinson, British-Gas Technology UK, für die Bereitstellung der Testergebnisse für den Lecksucher Prototyp.

Den vielen Praktikanten, Werkstudenten, Diplomanden, Doktoranden und festen Mitarbeitern bei ZT MS 2, die ein interdisziplinäres und aufgeschlossenes Umfeld bildeten, aus dem in häufigen Diskussionen viele Anregungen in die Arbeit eingeflossen sind. Zu nennen ist hier auch die Unterstützung an den gemeinschaftlich genutzten Einrichtungen, wie dem FTIR-Spektrometer und den Gasmeßplätzen. Darüberhinaus war stets ein Blick "über den Tellerrand" in andere interessante Gebiete der Sensorik und Aktorik möglich.

Meiner lieben Frau Monika, für die moralische Unterstützung und die Zeit die sie auf mich verzichten mußte.

Meinen Eltern, für die helfende Begleitung während meiner Ausbildung und Promotion.